Die Synthese neuer benzokondensierter Pyryliumsalze und deren Umsetzung mit nucleophilen Agentien

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Anastasios Chatzidakis
aus Serres/Griechenland

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichsstr. 3

Die Synthese neuer benzokondensierter Pyryliumsalze und deren Umsetzung mit nucleophilen Agentien

UNIV. LEIDEN BIBL.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Anastasios Chatzidakis

aus Serres/Griechenland

Marburg/Lahn 1969

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen am: 27.1.1969

Tag der mündlichen Prüfung: 5.2.1969

Berichterstatter: Professor Dr. K. Dimroth
Mitberichterstatter: Professor Dr. W. Kirmse

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
THEORETISCHER TEIL		1
1.)	Umsetzung von 2-Benzyliden-1-tetralon mit Derivaten des Acetophenons	2
1.1)	Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalze	2
1.1.1)	Benzochinolin-Derivate	4
1.1.2)	2,4-Diphenyl-7,8-benzochinolin	5
1.1.3)	Spektroskopische Daten	5
1.2)	Umsetzung von 2-Benzyliden-1-tetralon mit aliphatischen Ketonen	8
1.2.1)	2-[(1-Phenyl-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon	8
1.2.2)	2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat	8
1.2.2.1)	2-tert.-Butyl-4-phenyl-7,8-benzochinolin	11
1.2.2.2)	Charakterisierung	11
1.2.3)	Versuche zur Darstellung von Phosphorinen	15
1.2.3.1)	Umsetzung von Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalze 7a-c und 11a-c mit Trimethylol-phosphin und Phosphonium-jodid	15
1.2.3.2)	IR-Spektren der Phosphorin-Derivate	16
1.2.3.3)	Elektronen-Spektren	17
1.2.3.4)	NMR-Spektren	17
1.2.3.5)	Reaktion der Phosphorin-Derivate 14a-d mit Phenoxyl-Radikalen	23
1.2.3.6)	Versuche zur Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-naphtho-[1,2-b]-phosphorin	24
1.2.4)	Oxydationsprodukte der Verbindung 14a mit $Hg(CH_3CO_2)_2$ in Äthanol und mit Wasserstoff-peroxid	25
1.3)	Umsetzung von Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalzen mit primären Aminen	28

Seite

1.4) Die Kristallstruktur von 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin 29
1.5) Umsetzung von 2-Benzyliden-1-tetralon-Derivaten mit 1-Tetralon 31
1.5.1) Xanthylium-Salze 31
1.5.1.1) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-acridin 32
1.5.1.2) Spektroskopische Daten 33
1.5.2) Tetrahydro-10-phosphaanthracen-Derivate 35
1.5.2.1) Spektroskopische Daten 36
1.5.2.2) Reaktion der Tetrahydro-10-phosphaanthracen-Derivate 24a-d mit Bleitetrabenzoat 39
1.6) Umsetzung von 2-Benzyliden-1-tetralon-Derivaten mit 1-Indanon 41
1.6.1) Indeno-[1,2-b]-chromyliumsalze 41
1.6.1.1) Indeno-[1,2-b]-chinolin 41
Zusammenfassung 44

EXPERIMENTELLER TEIL 46
1.) 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (7a) (Allgemeine Vorschrift) 47
2.) 2-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (7b) 47
3.) 2-(4-Chlorphenyl)-4- 4-methoxyphenyl -5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (7c) 48
4.) 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (8a) 48
5.) 2-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (8b) 48
6.) 2-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (8c) 49
7.) 2,4-Diphenyl-7,8-benzochinolin (9) 49
8.) 2-[(1-Phenyl-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon (10a) 50
9.) 2-[(1-(4-methoxyphenyl)-4,4-dimethyl-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon (10b) 50

Seite

10.) 2-[(1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon (10c) 51
11.) 2-[(1-(4-methylphenyl)-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon (10d) 51
12.) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (11a) 51
13.) 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (11b) 52
14.) 2-tert.-Butyl-4-(4-chlorphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (11c) 52
15.) 2-tert.-Butyl-4-(4-methylphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (11d) 53
16.) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-7,8-benzo-chinolin (12a) 53
17.) 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (12b) 53
18.) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-7,8-benzochinolin (13a) 54
19.) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14a) 54
20.) 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14b) 55
21.) 2-tert.-Butyl-4-(4-chlorphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14c) 55
22.) 2-tert.-Butyl-4-(4-methylphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14d) 55
23.) 1,1-Diäthoxy-2-tert.-butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (17) 56
24.) 1-Oxo-1-hydroxy-2-tert.-butyl-4-phenyl-2,5,6-trihydro-naphtho-[1,2-b]-1-phospha-cyclo-hexadien(3,5) (18) 57
25.) 1-Methyl-2-tert.-butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyridinium-tetrafluoroborat (20) 57
26.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat (21a) 58

Seite

27.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-methoxyphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat (21b) 58
28.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat (21c) 58
29.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-methylphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat (21d) 59
30.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-acridin (22) 59
31.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-acridin (23) 60
32.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-10-phosphaanthracen (24a) 60
33.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-methoxyphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-10-phosphaanthracen (24b) 61
34.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-10-phosphaanthracen (24c) 61
35.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-methylphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-10-phosphaanthracen (24d) 62
36.) 6,7-Benzo-10-phenyl-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chromylium-tetrafluoroborat (26a) 62
37.) 6,7-Benzo-10-(4-methoxyphenyl)-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chromylium-tetrafluoroborat (26b) 63
38.) 6,7-Benzo-10-(4-chlorphenyl)-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chromylium-tetrafluoroborat (26c) 63
39.) 6,7-Benzo-10-(4-methylphenyl)-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chromylium-tetrafluoroborat (26d) 63
40.) 6,7-Benzo-10-phenyl-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chinolin (27) 64
41.) ESR-Messungen der Kation-Radikale von Derivaten des 5,6-Dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorins 64
42.) ESR-Messungen der Kation-Radikale von Derivaten des 3,4,5,6-Tetrahydro-10-phosphaanthracens 65
Literaturverzeichnis 66

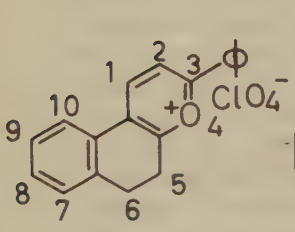
Hinweis:

In dieser Arbeit sind die Formeln durchlaufend mit unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet. Die hochgestellten arabischen Zahlen beziehen sich auf Literaturangaben.
In den Formelbildern ist ein Phenylkern mit Ø abgekürzt, die tert.-Butylgruppe mit $-\!\!+$.

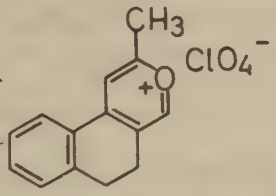
THEORETISCHER TEIL

Einleitung und Problemstellung

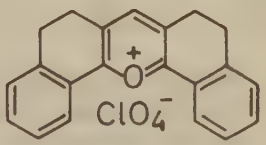
Als Vertreter der Naphtho-Pyrylium-Salze sind 3-Phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[2,1-b]-pyrylium-perchlorat (1) und 2-Methyl-5,6-dihydro-[2,1-c]-pyrylium-perchlorat (2) bekannt.
Sie wurden von G.Fischer und W.Schroth[1] bzw. G.Zhungietu und E.Perepelitsa[2] synthetisiert.
Von den benzokondensierten Xanthylium-Salzen wurde 1,2,7,8-Dibenzo-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-perchlorat (3) von G.Dorofeenko und Mitarbeiter[3] beschrieben.



1



2

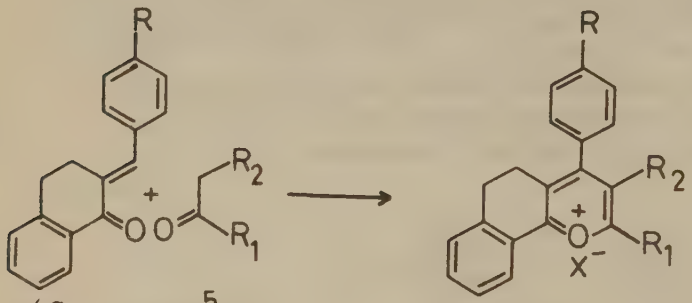


3

Ich habe mir die Aufgabe gestellt, Pyrylium-Salze zu synthetisieren, die diesen beiden Verbindungstypen zugehören, um sie unter anderem in Phosphorinderivate zu überführen. Trimethylolphosphin ist hierfür hervorragend geeignet, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind:[4,5]

1.) Der Pyryliumring muß in 2,4 und 6-Stellung Substituenten tragen.
2.) Die Substituenten in diesen Positionen müssen entweder Phenylkerne oder tert.-Butylgruppen sein.

Die Verbindungen 1, 2 und 3 erfüllen diese Bedingungen nicht. Es mußte eine Synthese gefunden werden mit der es möglich ist, Pyrylium-Salze darzustellen, die den oben genannten Bedingungen genügen.
Diese Darstellung ist mir gelungen über das Chalkon 4a durch Umsetzung mit Ketonen 5.



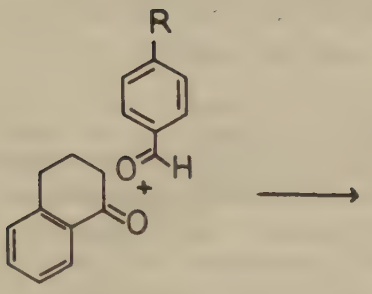
4a 5 6

Eine weitere Aufgabe bestand darin, zu versuchen, die teilweise hydrierten Pyridin- und Phosphorin-Derivate zu aromatischen Heterocyclen zu dehydrieren.

1.) Umsetzung von 2-Benzyliden-1-tetralon mit Derivaten des Acetophenons

1.1) Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalze

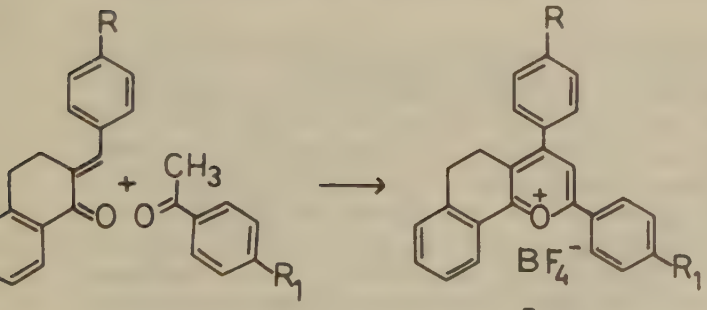
2-Benzyliden-1-tetralon ist ein Chalkon, das aus der Umsetzung von 1-Tetralon und Benzaldehyd in fast quantitativer Ausbeute entsteht.[6)]



a:R= H
b:R= OCH_3
c:R= Cl
d:R= CH_3

4 a-d

Für die Darstellung von 5b, 5c und 5d verwendeten A.H.Moustafa und Mitarbeiter[7] p-substituierte Benzaldehyde.
Setzt man 2 Mole der oben genannten Chalkone mit 1 Mol des aromatischen Ketons in Äthylenchlorid mit ätherischer HBF_4-Lösung um, so entstehen in guten Ausbeuten die Naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborate 7a-c.
Verbindung 7a konnte auch hergestellt werden durch Umsetzung von molaren Mengen an 1-Tetralon, Benzaldehyd und Acetophenon in Eisessig mit Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat. Auf diese Weise erhielt ich 7a in fast gleich guter Ausbeute.



a:R= H ,R_1= H
b:R= H ,R_1= Cl
c:R= OCH_3,R_1= Cl

7 a-c

Zum sicheren Strukturbeweis wurden die Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalze in die entsprechenden Benzochinolin-Derivate übergeführt.

1.1.1) Benzochinolin-Derivate

Benzochinolin-Derivate lassen sich durch Umsetzung aus Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalzen 7a-c mit Ammoniumacetat in Eisessig synthetisieren.

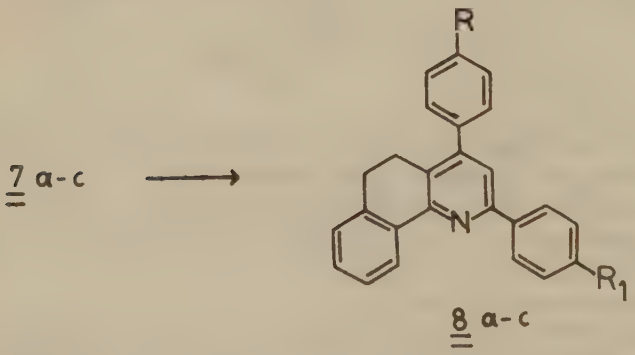


Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der von mir dargestellten bisher unbekannten 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-benzochinolin-Derivate.

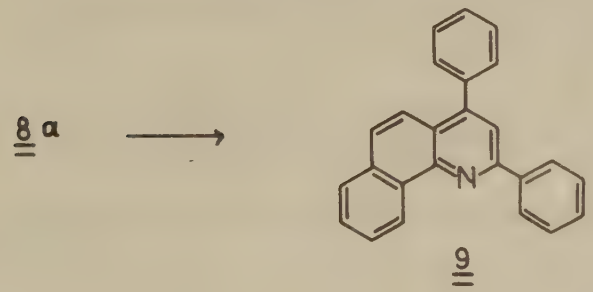
Tab. 1 Verbindungen 8a-c

	R	R_1	% Ausb.	Smp. °C
a	H	H	85	121-122
b	H	Cl	43	112-115
c	OCH_3	Cl	35	137

1.1.2) 2,4-Diphenyl-7,8-benzochinolin

1.1.3) Spektroskopische Daten

Die Aromatisierung von 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (8a) gelang mir durch Dehydrierung mit Palladium-Schwarz. In sehr guten Ausbeuten erhielt ich 2,4-Diphenyl-7,8-benzochinolin (9).
Abbildungen 1 und 2 zeigen die UV-Spektren der Verbindungen 8a und 9. Die Aromatisierung läßt sich aus den Kernmagnetischen-Protonenresonanz-Spektren (Abb. 3 und 4) deutlich erkennen. Das Signal bei 2,8 ppm der aliphatischen Protonen der Verbin-



dung 8a verschwindet nach der Dehydrierung. Unterhalb des Multipletts der aromatischen Protonen bei 7,5 ppm (Abb. 4) treten noch zwei Multipletts bei 8,4 und 9,64 ppm auf, für deren Zuordnung das Proton in 10-Stellung und die Protonen des Phenylkerns in 2-Stellung diskutiert werden müssen.
Im NMR-Spektrum des unsubstituierten 7,8-Benzochinolins wird das Signal Multiplett bei 9,35 ppm dem Proton in 10-Stellung zugeordnet.[8] Für die Differenz in der chemischen Verschiebung von 0,3 ppm müssen die beiden Substituenten in 2- und 4-Stellung verantwortlich sein. Ähnliches hat auch H.Perst[9] in der carbocyclischen Reihe beobachtet.

Er hat festgestellt, daß das Signal des Protons in 5-Stellung von 1,3-Diphenyl-phenanthren um 0,3 ppm nach niedrigem Feld gegenüber dem unsubstituierten Phenanthren verschoben ist. Das Multiplett bei 8,4 ppm (Abb. 4) sollte wegen des elektronischen Effektes des Heteroatoms den Protonen des Phenylkerns in der 2-Stellung zuzuordnen sein. Dieses liesse sich durch eine aliphatische Substitution in 2-Stellung weiter sichern. Zur Prüfung versuchte ich die Darstellung der in 2-Stellung aliphatischer substituierter Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalze.

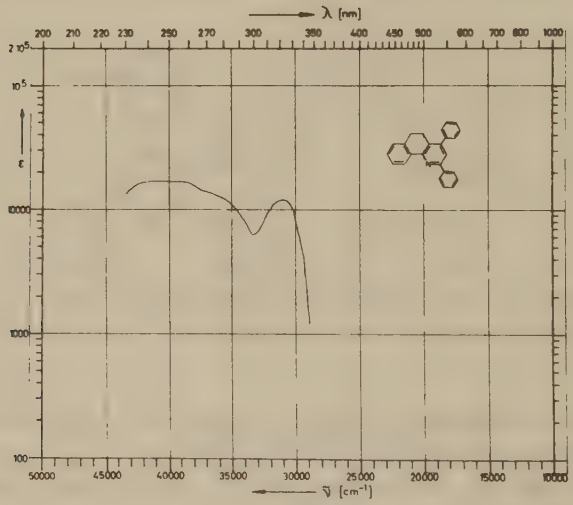


Abb.1: UV-Spektrum von 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (8a) (Cyclohexan)

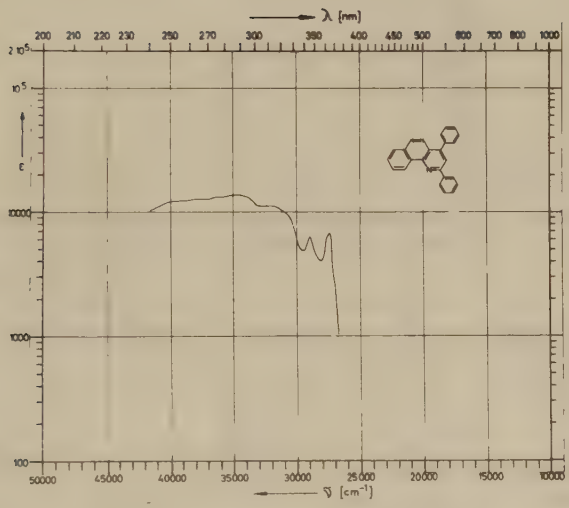


Abb.2: UV-Spektrum von 2,4-Diphenyl-7,8-benzochinolin (9)
(Cyclohexan)

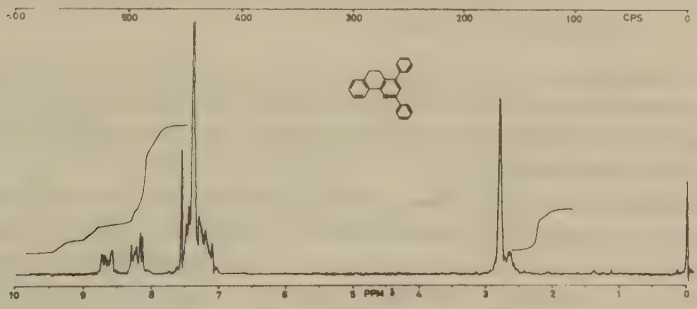


Abb.3: NMR-Spektrum von 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (8a) ($CDCl_3$)

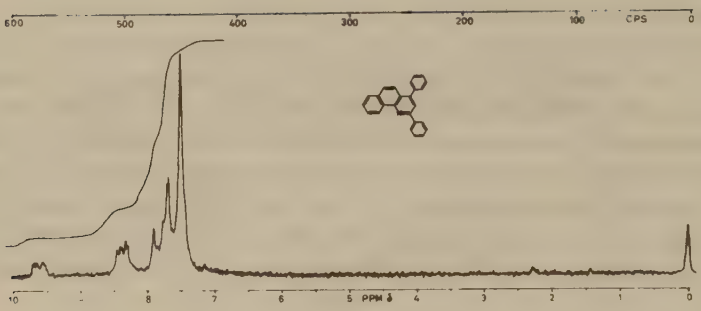


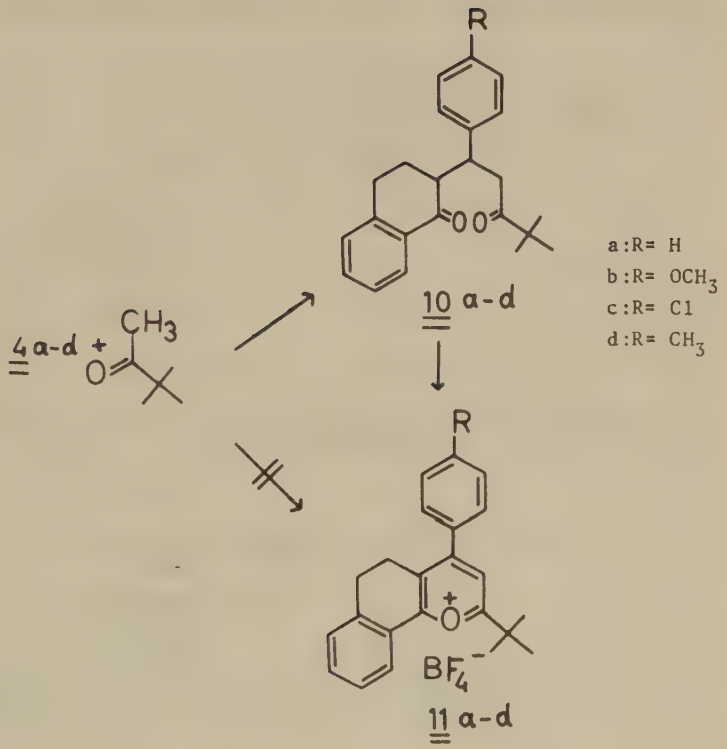
Abb.4: NMR-Spektrum von 2,4-Diphenyl-7,8-benzochinolin (9) ($CDCl_3$)

1.2) Umsetzung von 2-Benzyliden-1-tetralon mit aliphatischen Ketonen

1.2.1) 2-[(1-Phenyl-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon

1.2.2) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat

Die Umsetzung von 2-Benzyliden-1-tetralon (4a) mit Pinakolon nach der Methode (Seite 3) zur Synthese des 2-tert.-Butyl-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborats (11a) gelang nicht.
Das gewünschte Pyryliumsalz 11a konnte aber aus dem 2-[(1-Phenyl-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon (10a) erhalten werden, als ich die MICHAEL-Addition von Pinakolon an Verbindung 4a in Gegenwart von Natriumamid in Analogie zu Unter-



suchungen von W.Mach[10] an einfachen Systemen durchführte. Eine Umsetzung von 4a mit Aceton gelang nach beiden Methoden nicht. Die Synthesen der Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalze 11a-d (Tab. 2) aus den Verbindungen 10a-d (Tab. 3) mit Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat in Eisessig verläuft mit fast quantitativen Ausbeuten.

Durch die Einführung der tert.-Butylgruppe erhalten die Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalze 11a-d eine gute Löslichkeit. Sie lassen sich durch Umkristallisieren leicht reinigen. Die NMR-

Spektren konnten dadurch in $CDCl_3$ aufgenommen werden (Abb. 5 und 6).

Tab. 2	Verbindungen 11a-d		
R		% Ausb.	Smp. °C
a	H	71	188-190
b	OCH_3	95	161-162,5
c	Cl	95	110-114
d	CH_3	96	166-167

Tab. 3	Verbindungen 10a-d		
R		% Ausb.	Smp. °C
a	H	75	153-155
b	OCH_3	72	144-145
c	Cl	60	112-114
d	CH_3	35	79-81

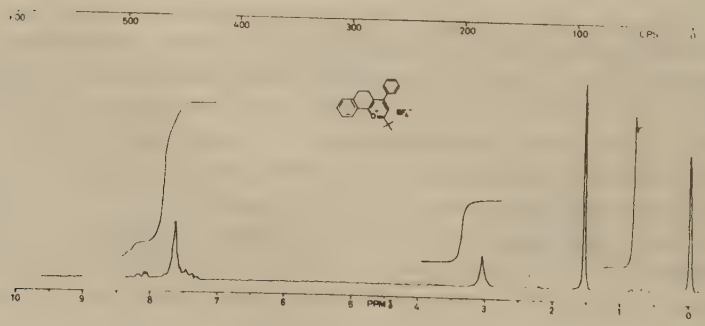


Abb.5: NMR-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (11a) ($CDCl_3$)

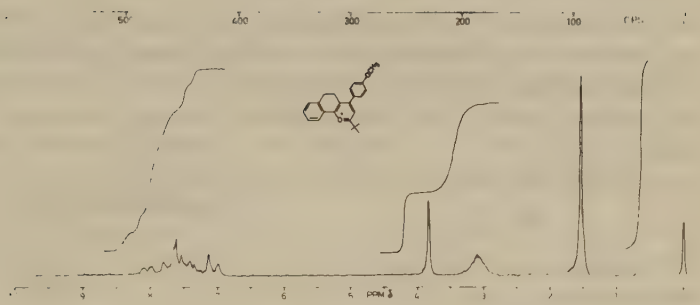
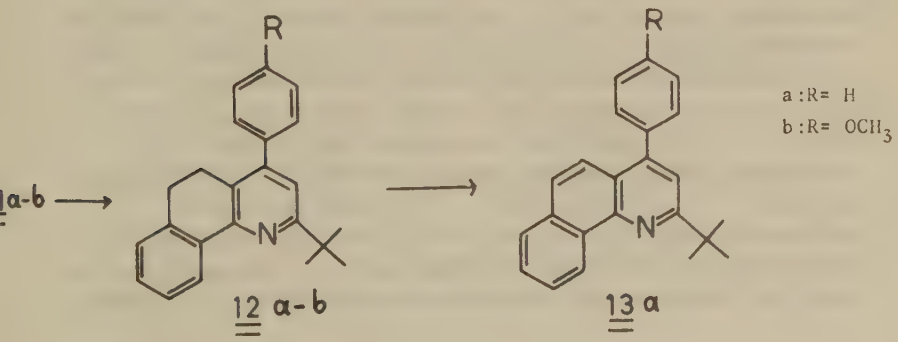


Abb.6: NMR-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (11b) ($CDCl_3$)

1.2.2.1) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-7,8-benzochinolin

1.2.2.2) Charakterisierung

2-tert.-Butyl-4-phenyl-7,8-benzochinolin (13a) erhielt ich durch Dehydrierung der Verbindung 12a, die ihrerseits aus der Umsetzung von 11a mit Ammoniumacetat in Eisessig entsteht.



a) Elektronen-Spektren

Die Einführung der tert.-Butylgruppe hat einen relativ geringen Einfluß auf das UV-Spektrum der Verbindung 13a (Abb. 8). Es unterscheidet sich von der Verbindung 8 (Abb. 2) sowohl durch die Lage als auch in der Intensität der Absorptionsmaxima (Tab. 4).

Tab. 4	λ_{max} nm			log ε		
2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (8a)	250+	321		4,23	4,08	
2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (12a)	255+	313		4,06	4,09	
2,4-Diphenyl-7,8-benzochinolin (9)	288+	345	363	4,15	3,79	3,82
2-tert.-Butyl-4-phenyl-7,8-benzochinolin (13a)	270+	335	350	4,27	3,54	3,60

+ = Schulter

b) NMR-Spektren

Das Protonenresonanzspektrum von 13a (Abb.10) zeigt nach der Dehydrierung von 12a (Abb. 9) im gesamten Bereich eine chemische Verschiebung aller Signale nach niedrigerem Feld während im Bereich von 2,8 ppm keine aliphatischen Protonen mehr auftreten. Der Vergleich der NMR-Spektren von 13a und 9 zeigt etwas überraschend, daß die chemische Verschiebung des Protons in 10-Stellung nur sehr wenig von der Substitution in 2-Stellung abhängig ist.
Das Signal Multiplett bei 8,4 ppm von Verbindung 9 ist im NMR-Spektrum von 13a nicht mehr vorhanden und wird deswegen den Protonen des Phenylkerns in 2-Stellung von Verbindung 9 zugeordnet.

Die Dehydrierung von 12a zu 13a lässt sich NMR-spektroskopisch sehr gut an der Verschiebung des Signals des Protons in 10-Stellung verfolgen, da in 12a ein Multiplett bei 8,6 ppm mit der Intensität 1 und in 13a ein Multiplett bei 9,5 ppm beobachtet wird.
Die Aromatisierung bewirkt eine Änderung der chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen um 1 ppm nach schwächerem Feld ("Ringstromeffekt").

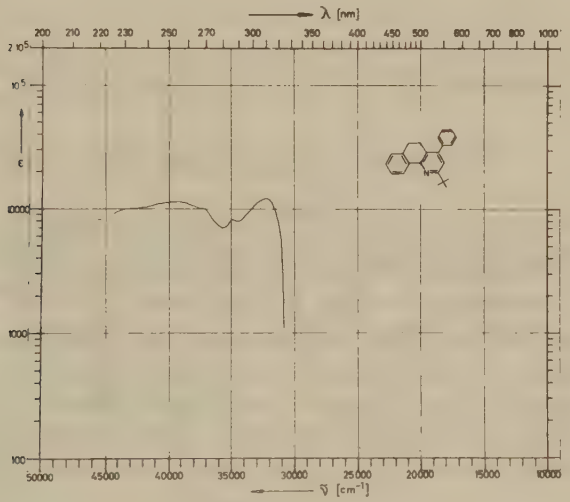


Abb. 7: UV-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (12a) (Cyclohexan)

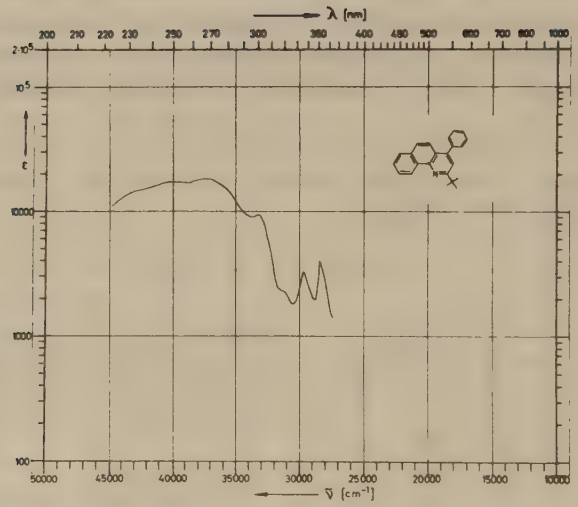


Abb.8: UV-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-7,8-benzochinolin (13a) (Cyclohexan)

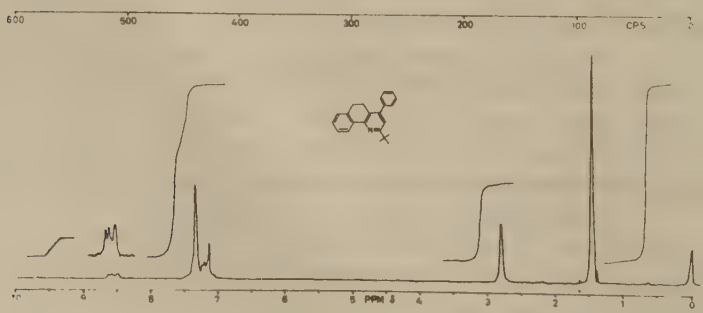


Abb.9: NMR-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (12a) ($CDCl_3$)

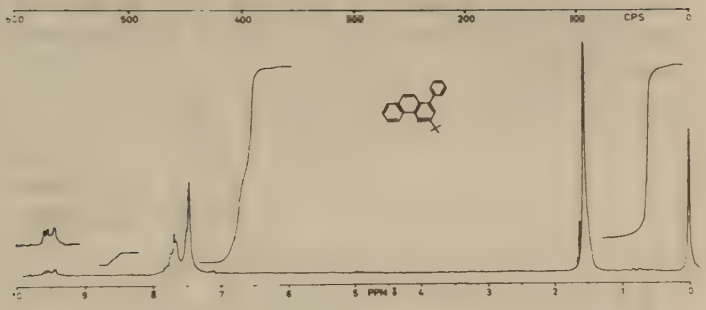


Abb.10: NMR-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-7,8-benzochinolin (13a) ($CDCl_3$)

1.2.3) Versuche zur Darstellung von Phosphorinen

1.2.3.1) Umsetzung von Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalze 7a-c und 11a-c mit Trimethylol-phosphin und Phosphonium-jodid

Die Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalze 7a-c reagieren sehr gut mit Trimethylol-phosphin. Unter den Bedingungen der Phosphorin-Synthese[11] entsteht Formaldehyd. Die organischen phosphorhaltigen Verbindungen erweisen sich dünnschichtchromatographisch als uneinheitlich. Eine chromatographische Trennung gelang mir aber nicht.

Eine Suspension von 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (7a) in n-Butanol wurde in einem Bombenrohr mit Phosphonium-jodid 2-3 Tage erhitzt. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab, dass kein Phosphorin entstanden war. Es wurde nur das Pyrylium-jodid isoliert.

Behandelte ich dagegen die Dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalze 11a-d mit Trimethylol-phosphin in Pyridin, dann erhielt

ich die kristallisierten Phosphorine 14a-d direkt aus dem Reaktionsgemisch durch Zugabe von wenig Methanol/Wasser in guten Ausbeuten.

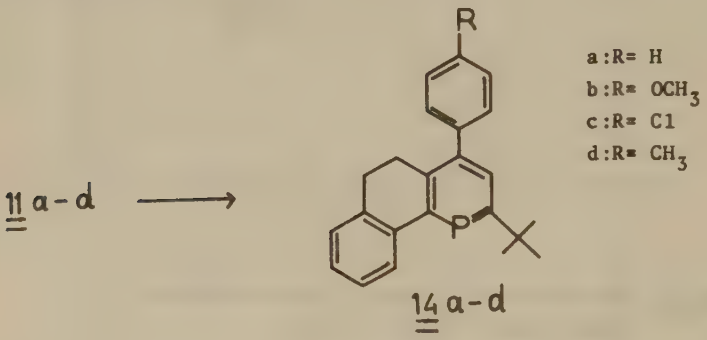


Tabelle 5 zeigt eine Zusammenstellung der von mir dargestellten Phosphorine 14a-d.

Tab. 5	Verbindung 14a-d				
	R	% Ausb.	Smp. °C	λ_{max} nm	log ε
a	H	73	99-101	270	4,28
b	OCH_3	70	160-163	279	4,30
c	Cl	66	150-152	273	4,60
d	CH_3	81	115-117	273	4,38

1.2.3.2) IR-Spektren der Phosphorin-Derivate

N.Greif[5] schreibt den Phosphorinen eine charakteristische Adsorption im Gebiet von 1300 - 1400 cm^{-1} zu. Die Zuordnung in dem angegebenen Bereich ist bei gleichzeitiger Anwesenheit einer tert.-Butylgruppe jedoch kaum möglich, da auch deren

Adsorptionen bei 1365 cm^{-1} und 1380 - 1395 cm^{-1} liegen.
Die Abbildungen 11 und 12 zeigen die Ultrarot-Spektren des 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorins (14a) und des 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolins (12a),deren Absorptionen in diesem Bereich sehr ähnlich sind.

1.2.3.3) Elektronen-Spektren

Das Absorptionsmaximum der Verbindungen 14a-d (Abb.13 bis 16) wird in der Reihenfolge der Substituenten am Phenylkern in 4-Stellung (OCH_3, Cl, CH_3, H) zunehmend bathochrom von 270 bis 279 nm verschoben.
Sie unterscheiden sich von den UV-Spektren des 2,4,6-Triphenylphosphorins durch eine starke Schulter bei grösseren Wellenlängen (315 nm).

1.2.3.4) NMR-Spektren

Die kernmagnetischen Resonanz-Messungen der Phosphorine 14a-d erlauben eine deutliche Unterscheidung des Protons am Phosphorin-Ring und den übrigen aromatischen Protonen. Das Proton im Phosphorin-Ring erscheint durch die Kopplung mit dem Phosphor-Atom als Dublett bei 7,2 bis 7,8 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 6,5 cps.
Das Signal der Protonen der tert.-Butylgruppe bei 1,5 ppm wird ebenfalls durch das Phosphor-Atom in ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 2,0 cps aufgespalten (Abb.17 bis 20).
Das Signal des Multipletts bei 8,2 ppm mit der Intensität 1 des 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorins (14a) wird dem Proton in 10-Stellung zugeordnet. Für die stickstoffanaloge Verbindung 12a wurde für das entsprechende Proton ein Multiplett bei 8,6 ppm gefunden.
Der Unterschied in der chemischen Verschiebung scheint in erster Linie durch die Elektronegativität des Heteroatoms verursacht zu sein.

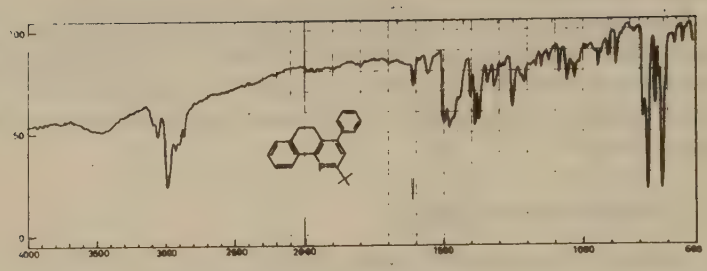


Abb.11: IR-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14a) (KBr)

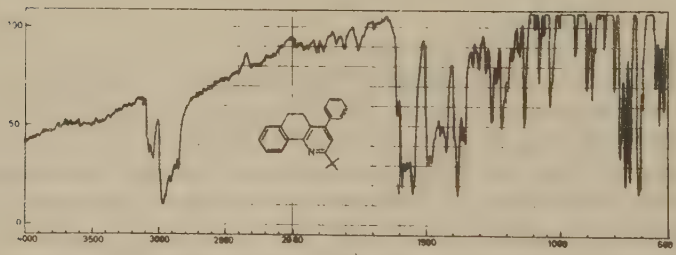


Abb.12: IR-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (12a) (KBr)

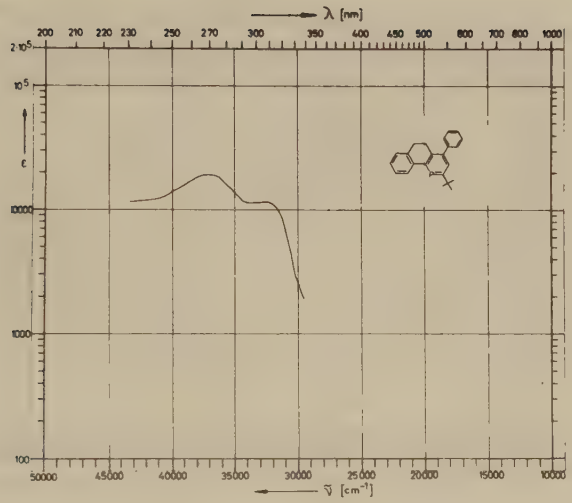


Abb.13: UV-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14a) (Cyclohexan)

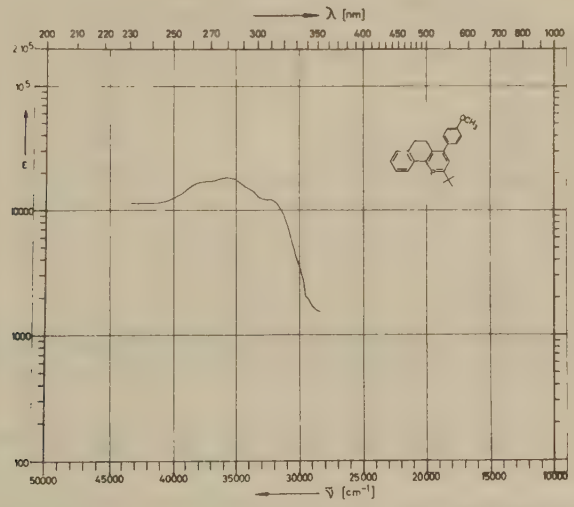


Abb.14: UV-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14b) (Cyclohexan)

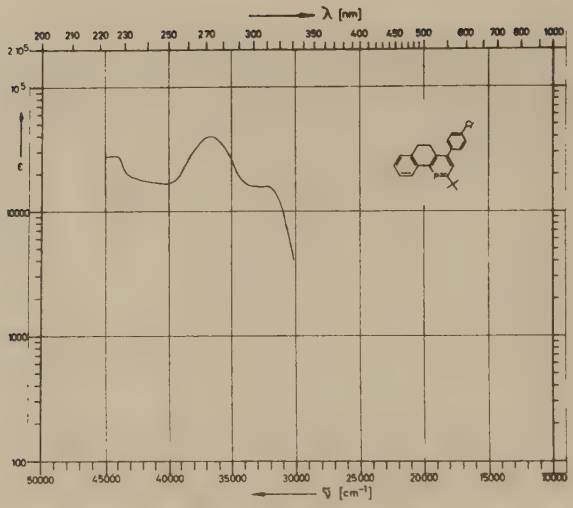


Abb.15: UV-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-(4-chlorphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14c) (Cyclohexan)

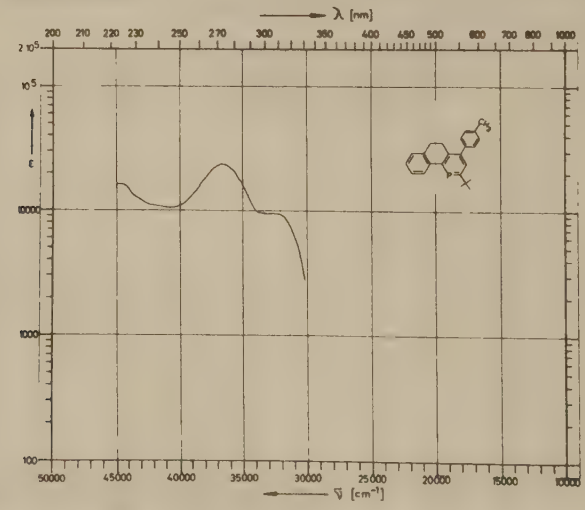


Abb.16: UV-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-(4-methylphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14d) (Cyclohexan)

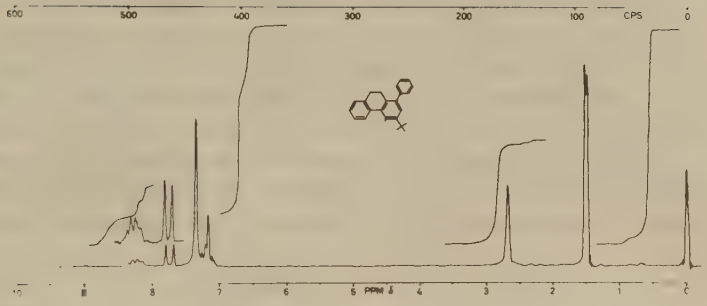


Abb.17: NMR-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14a) ($CDCl_3$)

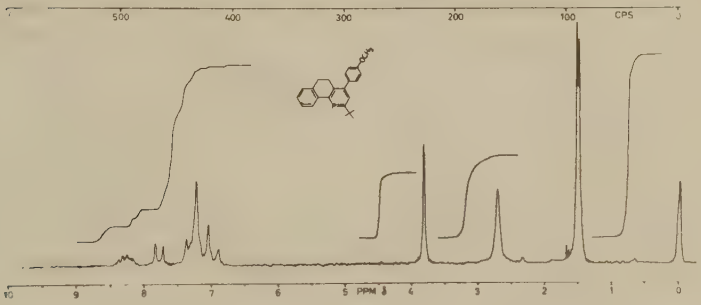


Abb.18: NMR-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14b) ($CDCl_3$)

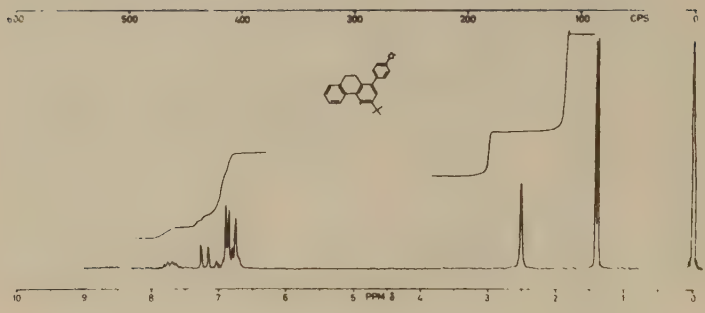


Abb.19: NMR-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-(4-chlorphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14c) ($CDCl_3$)

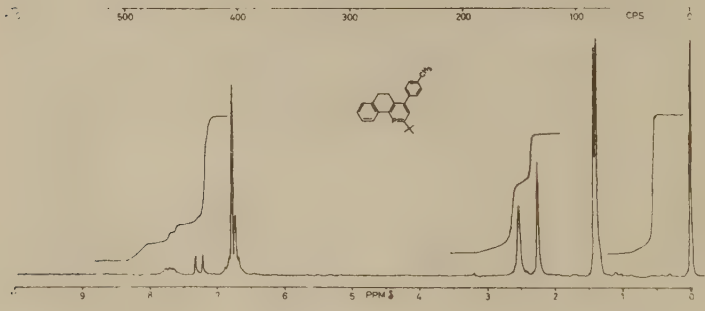
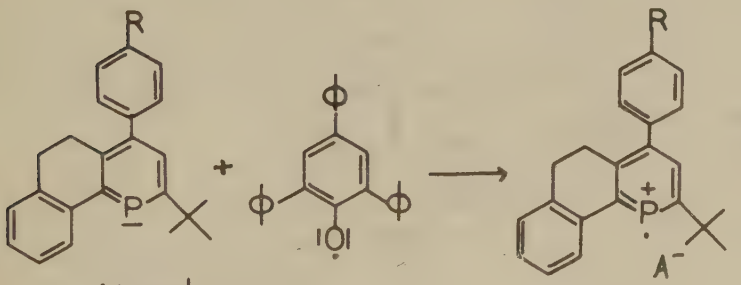


Abb.20: NMR-Spektrum von 2-tert.-Butyl-4-(4-methylphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14d) ($CDCl_3$) .

1.2.3.5) Reaktion der Phosphorin-Derivate 14a-d mit Phenoxyl-Radikalen

Die Phosphorine 14a-d lassen sich durch Oxydation mit 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl[12] in stabile Radikale überführen. Werden die Verbindungen 14a-d mit 2,4,6-Triphenyl-phenol und Bleidioxid in Benzol bei 20° vermischt, so entsteht unter Entfärbung der roten Phenoxyl-Lösung eine beständige grünlich-gelbe Lösung des Phosphorin-Kation-Radikals, das ESR-spektroskopisch vermessen wurde. Es wurde keine Feinstruktur erhalten.



14 a-d

15 a-d

	a^+_p G
a: R= H	24,0
b: R=OCH_3	24,0
c: R= Cl	24,8
d: R= CH_3	24,0

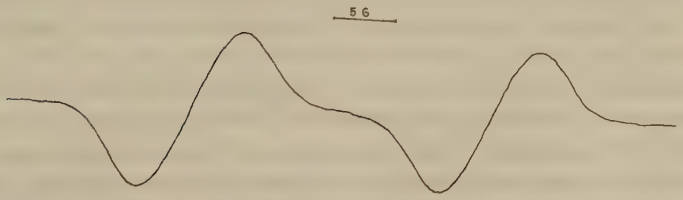
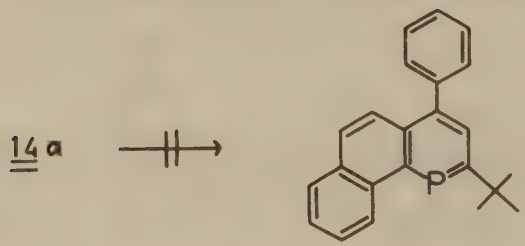


Abb.21: ESR-Spektrum des 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin-Kation-Radikals (15b)

1.2.3.6) Versuche zur Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-phenyl-naphtho-[1,2-b]-phosphorin

Analog zu den disubstituierten Benzochinolin-Derivaten 9 und 13a, die durch Dehydrierung aus den Dihydro-Verbindungen 8a und 12a mit Palladium-Schwarz erhalten wurden, sollte auch 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14a) das 2-tert.-Butyl-4-phenyl-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (16) liefern.

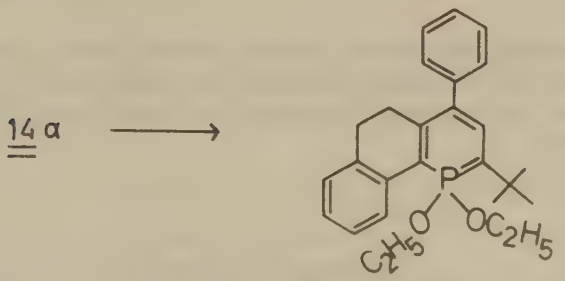


16

Leider ist mir diese Dehydrierung nicht gelungen. Wahrscheinlich liegt es daran, dass der Phosphor ähnlich wie Schwefel den Katalysator vergiftet, so dass eine Dehydrierung nicht mehr möglich ist.
Auch mit Raney-Nickel wurde die Dehydrierung versucht; die Ausgangsverbindung 14a wurde jedoch unverändert zurückgewonnen. Chloranil und N-Bromsuccinimid reagieren zwar mit der Verbindung 14a, aber im Dünnschichtchromatogramm zeigte sich, dass mehrere Produkte entstanden waren. Eine chromatographische Trennung war nicht möglich. Es könnte aber sein, dass die beiden zuletzt genannten Reagenzien eher den Phosphor oxydieren, als dass sie eine Dehydrierung bewirken. Wie unten gezeigt wird, lässt sich Verbindung 14a sehr leicht am Phosphor oxydieren.

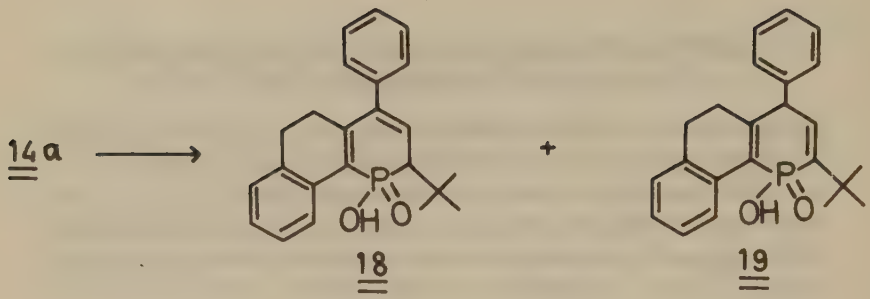
1.2.4) Oxydationsprodukte der Verbindung 14a mit $Hg(CH_3CO_2)_2$ in Äthanol und mit Wasserstoffperoxid

In einer überraschenden Reaktion von 2,4,6-Triphenyl-phosphorin mit $Hg(CH_3CO_2)_2$ in absolutem Äthanol erhielt W.Städe[13] das 1,1-Diäthoxy-2,4,6-triphenyl-1-phosphabenzol.
Unter den gleichen Bedingungen liess sich auch aus der Verbindung 14a das 1,1-Diäthoxy-2-tert.-butyl-4-phenyl-5,6-dihydronaphtho-[1,2-b]-phosphorin in guter Ausbeute erhalten (71%).



17

Durch Anwendung der IR- UV- und NMR-Spektroskopie lässt sich zeigen (Abb.22,23 und 24), dass eine Verbindung der Struktur 17 vorliegt. Das Triplett der Methylprotonen tritt bei 1,2 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 7,5 cps auf. Das Signal der Methylenprotonen sollte durch Kopplung mit den Protonen der Methylgruppe und mit dem Phosphor in 8 Linien aufgespalten sein. Es werden jedoch nur 4 Linien bei 3,6 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 7,5 cps gefunden.
Behandelt man die Verbindung 14a mit Wasserstoffperoxid in Aceton nach K.Dimroth und W.Mach[14], so entsteht ein farbloses kristallines Produkt, dessen Elementaranalyse mit der Summenformel $C_{23}H_{25}O_2P$ im Einklang steht. Für das IR-Spektrum lassen sich folgende Zuordnungen treffen: P=O Valenzschwingung bei 1180 - 1240 cm^{-1}, P-OH in H-Brücke 2560 - 2660 cm^{-1} und 2200 - 2340 cm^{-1}.
Dies spricht für das Vorliegen einer sek. Phosphinsäure, wie sie auch W.Mach am 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorin gefunden hatte. Prinzipiell sind zwei Isomere möglich.



Die Unterscheidung zwischen den beiden Formen 18 und 19 sollte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie getroffen werden können; leider war dies wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung 18 oder 19 nicht möglich.

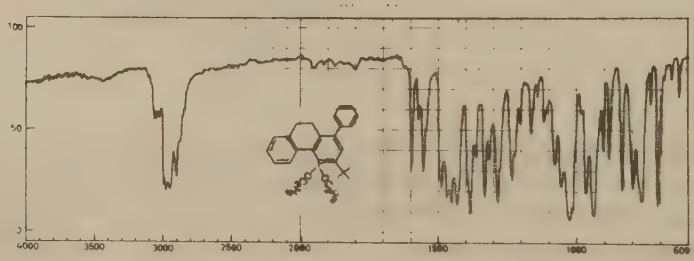


Abb.22: IR-Spektrum von 1,1-Diäthoxy-2-tert.-butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (17) (KBr)

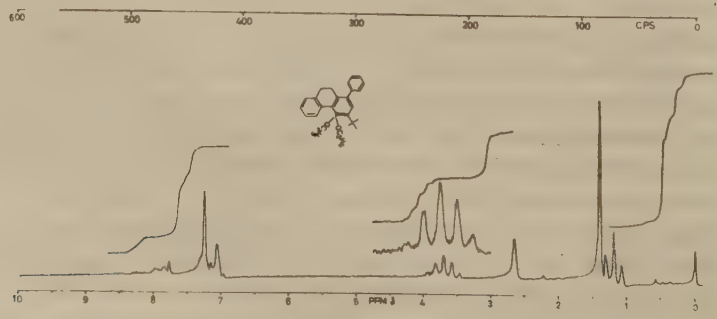


Abb.23: NMR-Spektrum von 1,1-Diäthoxy-2-tert.-butyl-4-phenyl-5,6-

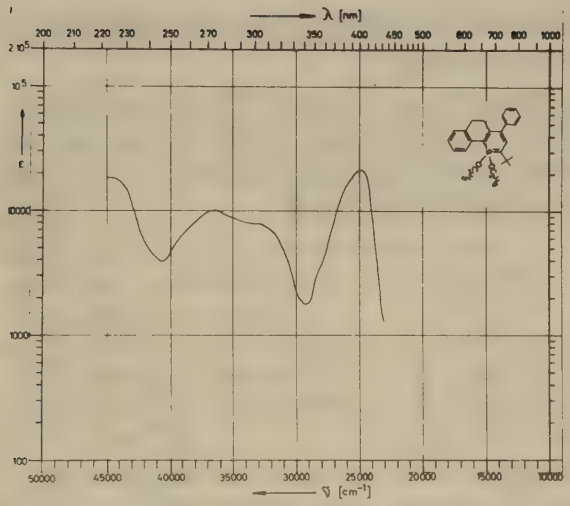


Abb.24: UV-Spektrum von 1,1-Diäthoxy-2-tert.-butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (17) (Methanol)

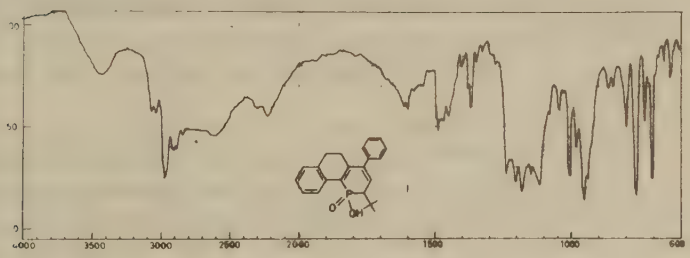
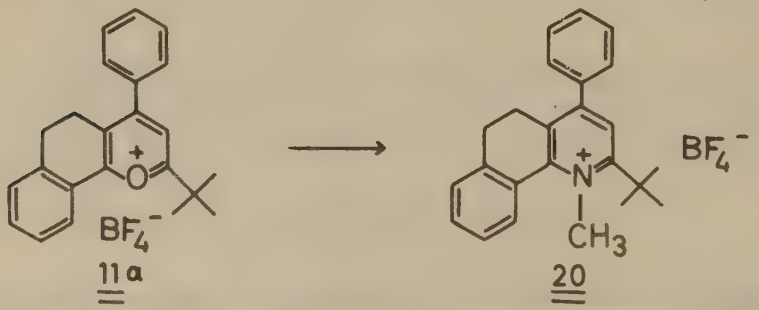


Abb.25: IR-Spektrum von 18 (KBr)

1.3) Umsetzung von Naphtho-[1,2-b]-pyryliumsalzen mit primären Aminen

1-Methyl-2-tert.-butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyridinium-tetrafluoroborat erhielt ich aus der Umsetzung von Verbindung 11a mit Methylamin in guter Ausbeute. Abbildung 26 zeigt das NMR-Spektrum von 20.



Dagegen gelang die Umsetzung der Verbindung 11a mit Glycin und p-Amino-benzoesäure nach der Methode von C.Toma und A.T.Balaban[15] zu N-Carboxymethyl- bzw. N-p-Carboxyphenyl-pyridiniumsalzen nicht. Es ist anzunehmen, daß hierfür sterische Gründe verantwortlich zu machen sind.

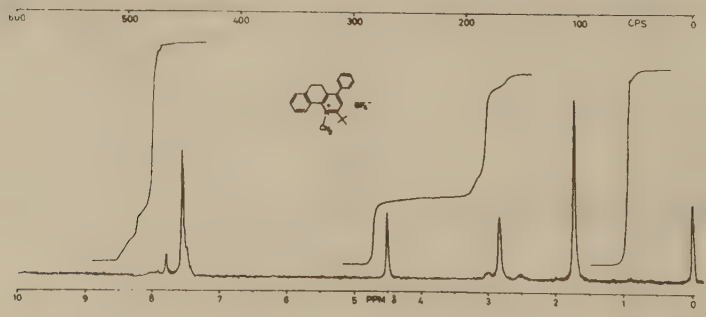


Abb.26: NMR-Spektrum von 1-Methyl-2-tert.-butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyridinium-tetrafluoroborat (20)

1.4) Die Kristallstruktur von 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin

Phosphamethincyanine[16] und Phosphorine[11,12] enthalten eine delokalisierte -P=C-Doppelbindung. Während von der ersten Gruppe die Konstitution durch zwei Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden konnte, bereitete die Strukturuntersuchung des 2,4,6-Triphenyl-phosphorins unerwartete Schwierigkeiten. Dagegen gelang jetzt die röntgenographische Strukturbestimmung von 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin, die von Dr. W.Fischer+ bestimmt wurde.

Die Verbindung 14b kristallisiert Monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten betragen a_o= 11,13 A, b_o= 10,00, c_o= 18,44 A und = 104,3°: die Elementarzelle enthält vier Moleküle 14b.

Die Intensitätsmessung wurde auf einem automatischen Zählrohrdifraktometer nach dem Weissenbergprinzip mit gefilterter Cu-Ka-Strahlung aufgenommen.

Die Strukturbestimmung erfolgte mit Hilfe der direkten Methode (symbolische Additionsmethode); verfeinert wurde sie mit isotropen Temperaturfaktoren. Der R-Wert (Maß für die Güte der Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten) beträgt zur Zeit 11,3 % (gewogen, für alle Reflexe). Bisher wurden die H-Atome nicht in die Rechnung einbezogen. Die Ergebnisse sind aus den Abbildungen 27 und 28 zu entnehmen.

In Tabelle 6 sind die beiden P-C Bindungsabstände und die C-P-C Bindungswinkel von 14b, 2,6-Dimethyl-4-phenyl-phosphorin[17] und das Phosphamethincyanin-Kation $[(C_9H_9NS)_2P]^+ X^-$ zusammengestellt.

+Dr. W.Fischer, Mineralogisches Institut der Universität Marburg (Lahn).

Tab.6	Å	(°)
Verbindung 14b 2,6-Dimethyl-4-phenyl-phosphorin $\left[(C_9H_9NS)_2P\right]^+ X^-$	1,75 - 1,75 1,74 - 1,73 1,75 - 1,75	103 102,9 104,6

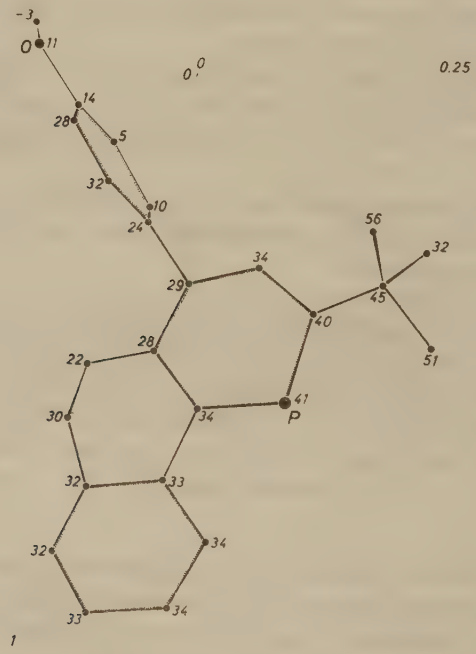


Abb.27: Projektion eines 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin-Moleküls.
Der Phenylkern in 4-Stellung steht senkrecht zur Ringebene des zentralen Ringes.

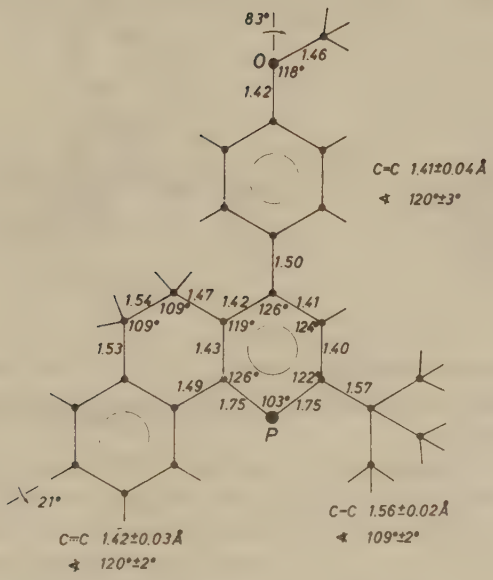
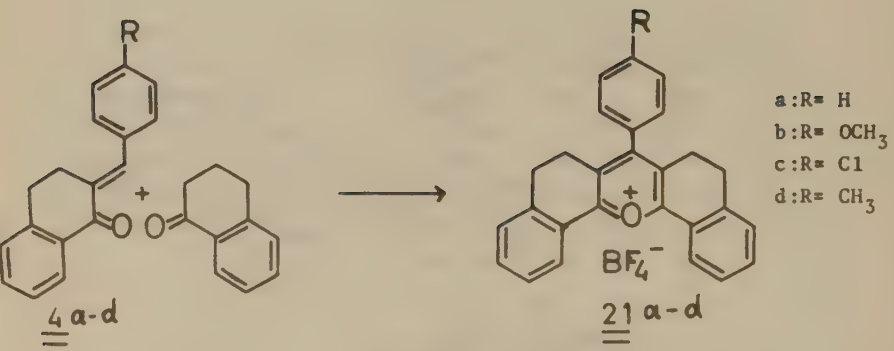


Abb.28: Bindungsabstände und Bindungswinkel von 14b

1.5) Umsetzung von 2-Benzyliden-1-tetralon-Derivaten mit 1-Tetralon

1.5.1) Xanthylium-Salze

Die Synthese der Tetrahydro-xanthylium-Salze 21a-d wird mit molaren Mengen an 2-Benzyliden-1-tetralon-Derivat, 1-Tetralon und Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat in Eisessig durchgeführt. Die in einem Arbeitsgang entstehenden Tetrahydro-xanthylium-Salze 21a-d werden durch Äther ausgeschieden, sorgfältig mit Äther gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. In den IR-Spektren der Verbindungen 21a-d gibt es intensive Absorptionsbanden mit



4 a-d 21 a-d

einem Maximum im Gebiet von 1615 - 1630 cm^{-1} (Abb.29); sie sind für die Valenzschwingung der -C=C-Bindungen des Pyryliumringes kennzeichnend.

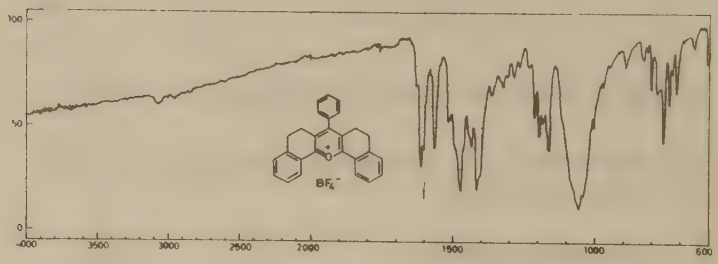
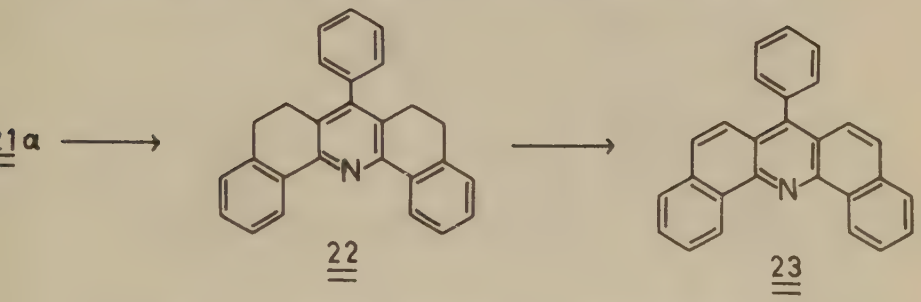


Abb.29: IR-Spektrum von 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat (21a) (KBr)

1.5.1.1) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-acridin

1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-acridin (23) kann durch Dehydrierung der Verbindung 22 dargestellt werden, die ihrerseits aus 21a

durch Erwärmen mit Ammoniumacetat in Eisessig erhalten wird.



1.5.1.2) Spektroskopische Daten

Die Aromatisierung läßt sich aus den kernmagnetischen Protonenresonanz-Spektren (Abb.30 und 31) beweisen. Das Multiplett bei 2,8 ppm der aliphatischen Protonen der Verbindung 22 verschwindet nach der Dehydrierung.
Abbildungen 32 und 33 zeigen die Elektronen-Spektren der Verbindungen 22 und 23.

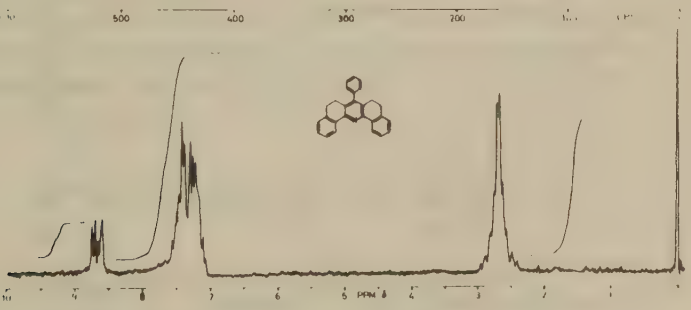


Abb.30: NMR-Spektrum von 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-acridin (22) ($CDCl_3$)

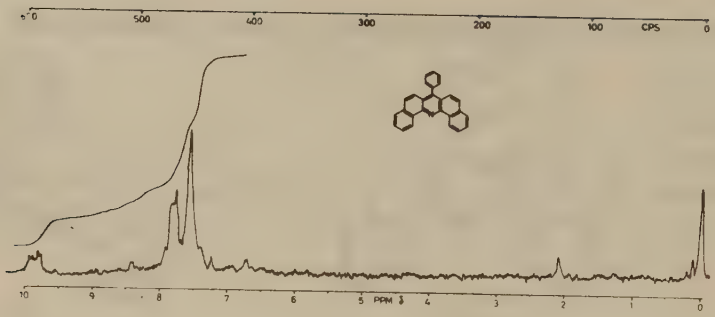


Abb.31: NMR-Spektrum von 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-acridin (23) (DMS)

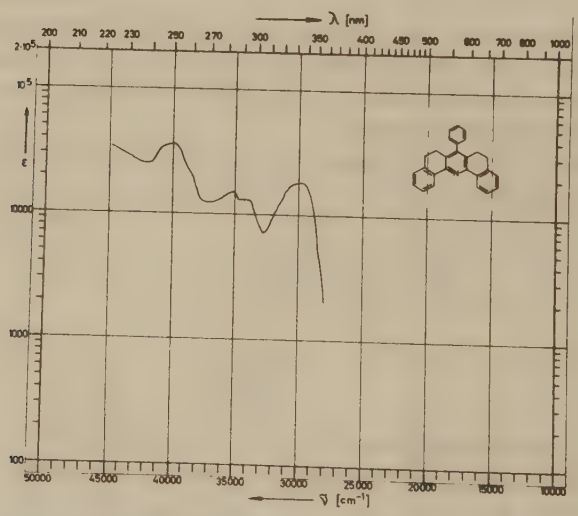


Abb.32: UV-Spektrum von 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-acridin (22) (Methanol)

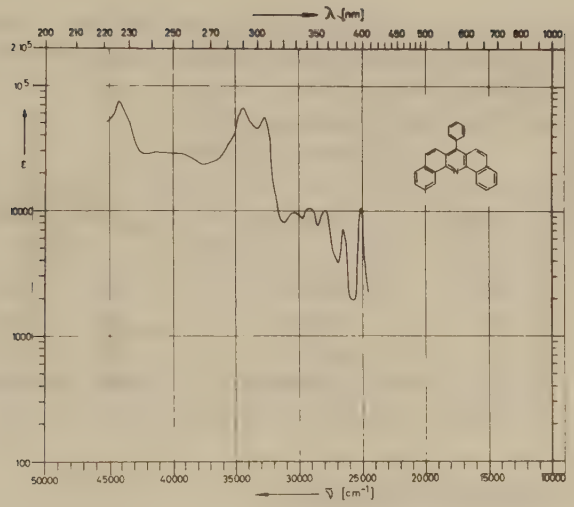


Abb.33: UV-Spektrum von 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-acridin (23) (Methanol)

1.5.2) Tetrahydro-10-phosphaanthracen-Derivate

Die Synthese der 3,4,5,6-Tetrahydro-10-phosphaanthracen-Derivate aus den entsprechenden Xanthylium-Salzen gelang mit Tirmethylol-phosphin in Pyridin in sehr guten Ausbeuten, wobei die Phospha-Verbindungen 24a-d in hoher Reinheit anfielen. Die Dehydrierung der Verbindung 24a mit Palladium-Schwarz ist auch hier nicht geglückt.

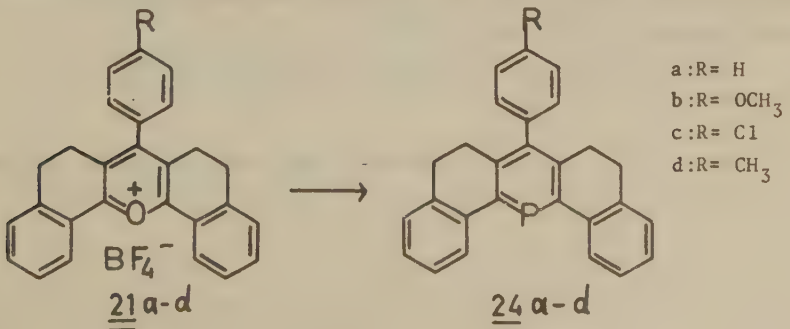


Tabelle 7 zeigt eine Zusammenstellung der von mir synthetisierten Tetrahydro-10-phosphaanthracen-Derivate.

Tab.7 Verbindungen 24a-d

	R	% Ausb.	Smp. °C	λ_{max} nm	log ε
a	H	53	193-197	292	4,53
b	OCH_3	82	204-209	289	4,43
c	Cl	65	194-199	292	4,42
d	CH_3	83	178-181,5	291	4,55

1.5.2.1) Spektroskopische Daten

Abbildung 34 zeigt das Ultra-Rot-Spektrum des 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-10-phosphaanthracens (24a). Wie die UV-Spektren (Abb.35,36,37 und 38) der Verbindungen 24a-d zeigen, ist die Lage des Absorptionsmaximums kaum von den verschiedenen Substituenten in 9-Stellung abhängig.

Die Verwandtschaft zu dem 2,4,6-Triphenyl-phosphorin wird deutlich, wenn man sich bei ihnen im Phosphorinkern die 3- und 5-Stellung und jeweils mit einer O-Position der Phenylkerne in 2- und 6-Stellung durch Äthylenbrücken verknüpft denkt.

Damit wird die bathochrome Verschiebung der Elektronen-Spektren von Verbindung 24a-d um 13 nm gegenüber dem 2,4,6-Triphenyl-phosphorin (278 nm) verständlich.

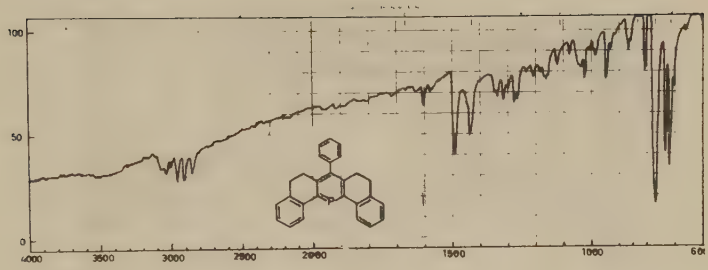


Abb.34: IR-Spektrum von 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-10-phosphaanthracen (24a) (KBr)

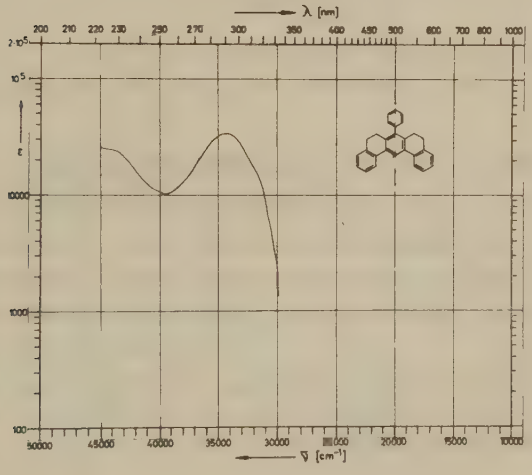


Abb.35: UV-Spektrum von 24a (Methanol)

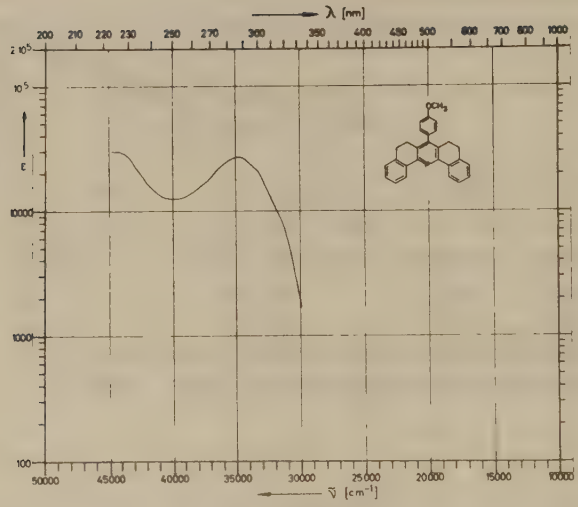


Abb.36: UV-Spektrum von 24b (Methanol)

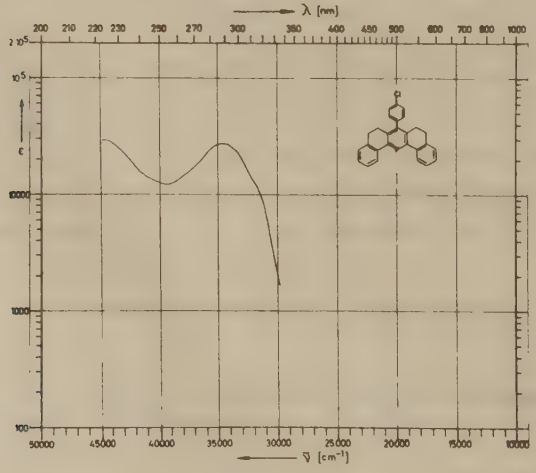


Abb.37: UV-Spektrum von 24c (Methanol)

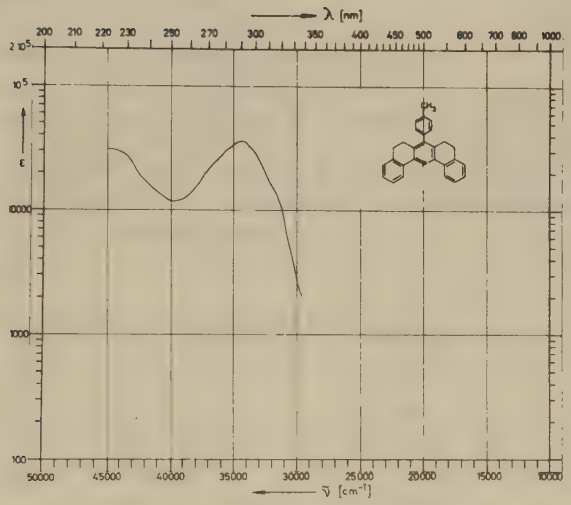
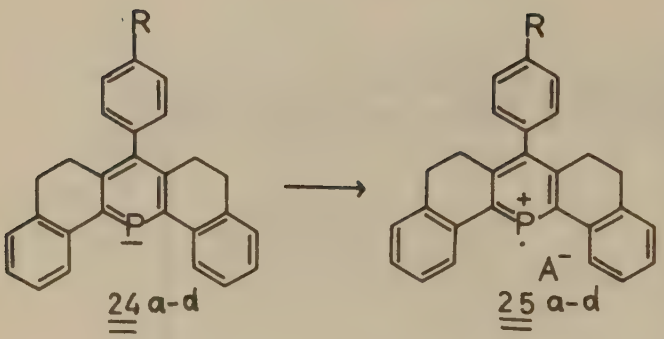


Abb.38: UV-Spektrum von 24d (Methanol)

1.5.2.2) Reaktion der Tetrahydro-10-phosphaanthracen-Derivate 24a-d mit Bleitetrabenzoat

Die Tetrahydro-10-phosphaanthracen-Derivate 24a-d lassen sich durch Oxydation mit Bleitetrabenzoat in stabile Radikale überführen. Das 2,4,6-Triphenyl-phenoxyl-Radikal erwies sich in diesem Fall als unwirksam.

Werden die Verbindungen 24a-d mit Bleitetrabenzoat in Benzol bei 20° vermischt, so entstehen aufgrund der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektren Phosphaanthracen-Kation-Radikale.



	a^+_p G
a:R= H	23,2
b:R= OCH_3	23,4
c:R= Cl	24,0
d:R= CH_3	23,2

Abbildungen 39 und 40 zeigen die ESR-Spektren von 25a und 25c.

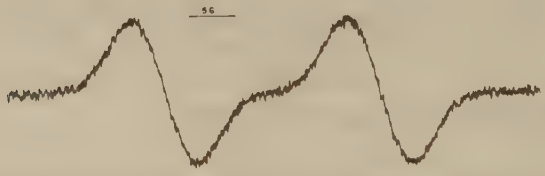


Abb.39: ESR-Spektrum von 25a

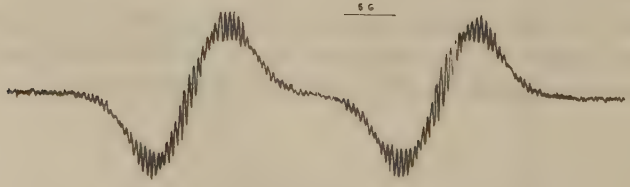


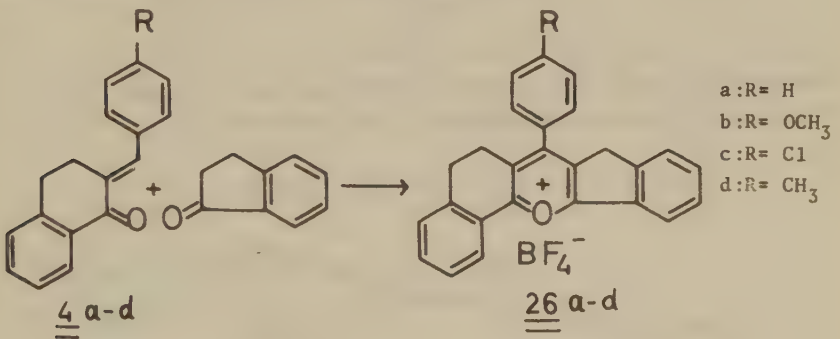
Abb.40: ESR-Spektrum von 25c

1.6) Umsetzung von 2-Benzyliden-1-tetralon-Derivaten mit 1-Indanon

1.6.1) Indeno-[1,2-b]-chromyliumsalze

1.6.1.1) Indeno-[1,2-b]-chinolin

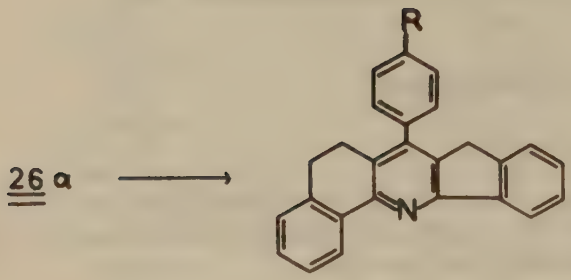
Setzt man molare Mengen 2-Benzyliden-1-tetralon-Derivate und 1-Indanon in Eisessig mit Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat um, entstehen gelb-orange Chromyliumsalze.



4 a-d 26 a-d

Die Verbindungen 26a-d lassen sich aus Eisessig umkristallisieren. Abbildung 41 zeigt das Ultra-Rot-Spektrum des 6,7-Benzo-10-phenyl-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chromylium-tetrafluoroborat (26a).

Behandelt man nun Verbindung 26a mit Ammoniumacetat in Eisessig, so erhält man das Pyridin-Derivat in sehr guter Ausbeute.
Die Umsetzung von 26a-d mit Trimethyl-phosphin wird noch untersucht.



26 a ⟶ 27

Abbildung 42 zeigt das Elektronen-Spektrum des 6,7-Benzo-10-phenyl-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chinolin (27).

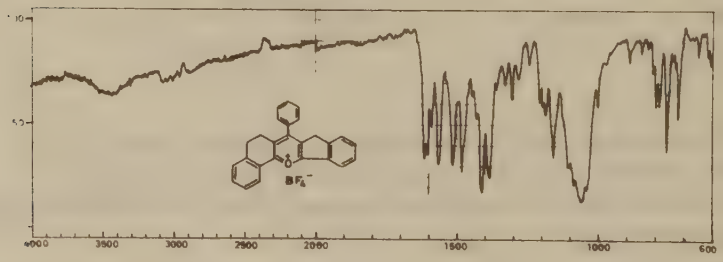


Abb.41: IR-Spektrum von 26a (KBr)

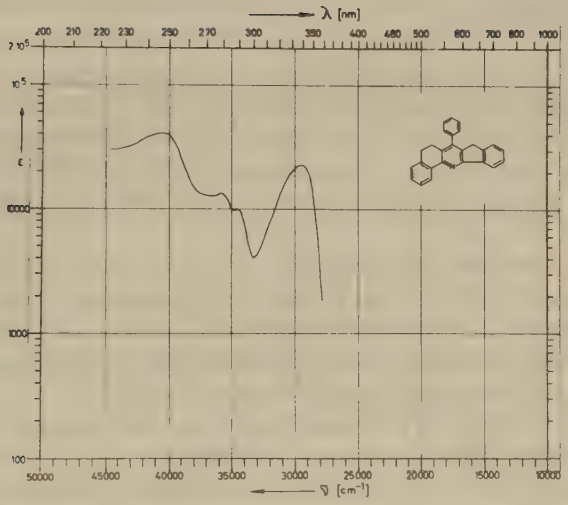


Abb.42: UV-Spektrum von 26a (Äthanol)

Zusammenfassung

2-Benzyliden-1-tetralon sowie seine Derivate wurden in Gegenwart von Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat mit Ketonen, zur Darstellung von neuen Benzo-kondensierten Pyrylium-Salzen verwendet. Diese Synthese der Pyrylium-Salze ließ sich nur mit aromatischen Ketonen wie Acetophenon, 1-Tetralon und 1-Indanon ausführen.

Zur Darstellung von Derivaten des 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborats sind die entsprechenden 1,5-Diketone hergestellt worden, die aus 2-Benzyliden-1-tetralon-Derivaten mit Pinakolon durch MICHAEL-Addition in Gegenwart von Natriumamid synthetisiert worden.

Die synthetisierten Pyrylium-Salze ließen sich leicht in die entsprechenden Pyridin-Derivate überführen.

2,4-Diphenyl-7,8-benzochinolin, 2-tert.-Butyl-4-phenyl-7,8-benzochinolin und 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-acridin sind durch Dehydrierung mit Palladium-Schwarz aus den entsprechenden Dihydro- bzw. Tetrahydro-Verbindungen erhalten worden, deren Elektronen- und NMR-Spektren gemessen und diskutiert wurden.

Die Pyrylium-Salze ließen sich nicht mit Glycin und p-Aminobenzoesäure umsetzen; jedoch gelang die Umsetzung mit Methylamin.

Die Derivate des 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborats und des 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborats ließen sich mit Trimethylol-phosphin in Pyridin zu den entsprechenden Phospha-Verbindungen umsetzen. Mit Phosphoniumjodid wurden die Pyrylium-Salze zurückgewonnen.

Die Phospha-Verbindungen wurden durch Ultra-Rot-, Elektronen- und NMR-Spektren charakterisiert.

2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin und 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-10-phospha-anthracen konnten nicht dehydriert werden.

Die Phospha-Verbindungen ließen sich mit 2,4,6-Triphenylphenoxyl und Bleitetrabenzoat zu stabilen Radikalen oxydieren.
Die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektren von 8 Phosphor-Kation-Radikalen sind aufgenommen und ihre Phosphor-Kopplungskonstanten bestimmt worden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung

Schmelzpunkte
wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.

Verbrennungsanalysen
wurden bei Dr. O.Pfundt, Göttingen, Firma Beller, Göttingen und Dr. H.Klamberg, Marburg/Lahn ausgeführt.

Ultra-Rot-Spektren
sind aufgenommen mit dem Spektrographen Beckmann IR-8.

Elektronen-Spektren
wurden vermessen am Spektrographen Cary 14.

Elektronen-Spin-Resonanz-Spektren
wurden am Varian V 4501/A vermessen.

NMR-Spektren
sind aufgenommen mit dem Gerät Varian S-60 A.

Massenspektren
wurden vermessen am Atlas CH4

Beschreibung der Versuche

1.) 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (7a) (Allgemeine Vorschrift)

23,4 g (0,1 Mol) 2-Benzyliden-1-tetralon und 6 g (0,05 Mol) Acetophenon werden in 35 ml Äthylenchlorid auf 70 - 72° erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 16 ml 52%ige ätherische HBF_4 in 30 Minuten zugetropft. Man läßt noch 15 Minuten rühren, wobei ein gelb-brauner Niederschlag ausfällt.
Über Nacht wird das Reaktionsgemisch im Eisschrank stehen gelassen und danach mit Äther versetzt. Das Pyryliumsalz wird abgesaugt und mit viel Äther gewaschen, sodann aus Eisessig umkristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 238° unter Zersetzung.

Ausbeute: 13 g (62% d.Th.)

$(C_{25}H_{19}O)BF_4$ (422,2) Ber.: C 71,11 H 4,54
Gef.: C 70,73 H 4,74

2.) 2-(4-chlorphenyl)-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (7b)

35 g (0,15 Mol) 2-Benzyliden-1-tetralon und 11,6 g (0,075 Mol) 4-Chlor-acetophenon werden in 52 ml Äthylenchlorid mit 24 ml 52%iger ätherischer HBF_4 nach Vorschrift 1. umgesetzt. Man kristallisiert aus Eisessig um. Die Kristalle schmelzen bei 235° unter Zersetzung.

Ausbeute: 18 g (53% d.Th.)

$(C_{25}H_{18}Cl\,O)BF_4$ (456,7) Ber.: C 65,77 H 3,97
Gef.: C 64,80 H 3,99

3.) 2-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (7c)

31,7 g (0,12 Mol) 2-(4-Methoxybenzyliden)-1-tetralon und 9,3 g (0,06 Mol) 4-Chlor-acetophenon werden in 40 ml Äthylenchlorid mit 19 ml 52%iger ätherischer HBF_4 nach Vorschrift 1. umgesetzt. Man kristallisiert aus Eisessig um. Die Kristalle schmelzen bei 220° unter Zersetzung.

Ausbeute: 14 g (48% d.Th.)

4.) 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (8a)
(Allgemeine Vorschrift)

1,5 g (3,5mMol) 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat und 5 g Ammoniumacetat werden in 25 ml Eisessig 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die heisse Lösung wird auf Eiswasser gegeben; das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit viel Wasser neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 121 - 122°.

Ausbeute: 1 g (85% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.1
NMR-Spektrum: Abb.3

$C_{25}H_{19}N$ (333,4)	Ber.:	C 90,05	H 5,74	N 4,20
	Gef.:	C 89,91	H 5,66	N 4,49

5.) 2-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (8b)

4,5 g (10 mMol) 2-(4-Chlorphenyl)-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat und 15 g Ammoniumacetat werden in 75 ml Eisessig nach Vorschrift 4. umgesetzt.
Aus Ligroin umkristallisiert: Schmelzpunkt: 112 - 115°

Ausbeute: 1,6 g (43% d.Th.)

$C_{25}H_{18}ClN$ (367,9)	Ber.:	C 81,62	H 4,93	N 3,87
	Gef.:	C 81,59	H 4,92	N 3,71

6.) 2-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (8c)

4,8 g (10 mMol) 2-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat und 15 g Ammoniumacetat werden in 75 ml Eisessig nach Vorschrift 4. umgesetzt. Beim Aufarbeiten wird 1 g Pyrylium-Salz zurückgewonnen. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt, daß zwei Produkte entstanden sind. Es wird an Silicagel mit einer Mischung von n-Pentan/Benzol (1:1) chromatographiert. Aus den ersten Eluaten erhält man nach Umkristallisieren aus Ligroin farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 137°.

Ausbeute: 1,4 g (35% d.Th.)

$C_{26}H_{20}ClNO$ (397,9) Ber.: C 78,48 H 5,06 N 3,52 Cl 8,91
Gef.: C 78,46 H 5,03 N 3,49 Cl 9,36

7.) 2,4-Diphenyl-7,8-benzochinolin (9)
(Allgemeine Vorschrift)

0,5 g (1,5 mMol) 2,4-Diphenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin werden mit 0,1 g Palladium-Schwarz vermischt und bei 220° (Ölbad) 3 1/4 Stunden erhitzt. Danach wird mit Essigester aufgenommen und vom Katalysator abfiltriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Silicagel chromatographiert. Als Fließmittel wird eine Mischung von Cyclohexan/Benzol (4:1) verwendet. Man fängt die Hauptfraktion auf und kristallisiert aus Eisessig um. Schmelzpunkt: 164,5 - 165°.

Ausbeute: 0,33 g (67% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.2
NMR-Spektrum: Abb.4

$C_{25}H_{17}N$ (331,4) Ber.: C 90,60 H 5,17 N 4,23
Gef.: C 90,44 H 5,17 N 4,24

8.) 2-[(1-Phenyl-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon (10a) (Allgemeine Vorschrift)

In eine Suspension aus 5 g $NaNH_2$ in 40 ml Benzol gibt man tropfenweise 1/10 einer Mischung von 11,7 g (50 mMol) 2-Benzyliden-1-tetralon und 5 g (50 mMol) Pinakolon in 50 ml Benzol zu. Das Anspringen der Reaktion bemerkt man am Aufschäumen und Erwärmen des Reaktionsgemisches. Sollte die Reaktion nicht einsetzen, so erwärmt man zum Sieden. Nach dem Anspringen wird die restliche Lösung so zugetropft, daß das Benzol gelinde siedet. Wird die Reaktion zu heftig, so kühlt man den Kolben mit Eiswasser. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 15 Minuten auf dem Wasserbad, kühlt ab, hydrolysiert durch Zugabe von 10 ml Eiswasser und neutralisiert mit halbkonzentrierter Salzsäure. Die benzolische Schicht wird abgetrennt, die wässrige noch zweimal mit Benzol oder Äthylenchlorid extrahiert und die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid destilliert man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Methanol oder Aceton um. Für die Synthese des Pyrylium-Salzes reicht einmaliges Umkristallisieren. Schmelzpunkt: 153 - 155°.

Ausbeute: 12,5 g (75% d.Th.)

Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 334

$C_{23}H_{26}O_2$	(334,4)	Ber.:	C 82,59	H 7,84
		Gef.:	C 82,80	H 7,81

9.) 2-[(1-(4-methoxyphenyl)-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon (10b)

13,2 g (50 mMol) 2-(4-Methoxybenzyliden)-1-tetralon, 5 g (50 mMol) Pinakolon, 50 ml Benzol und 5 g $NaNH_2$ in 40 ml Benzol werden nach Vorschrift 8. umgesetzt und aufgearbeitet. Man kristallisiert aus wenig Aceton um. Schmelzpunkt: 144 - 145°.

Ausbeute: 12 g (72% d.Th.)

$C_{24}H_{28}O_3$	(364,4)	Ber.:	C 79,09	H 7,74
		Gef.:	C 79,24	H 7,71

10.) 2-[(1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon (10c)

26,85 g (100 mMol) 2-(4-Chlorbenzyliden)-1-tetralon, 10 g (100 mMol) Pinakolon, 100 ml Benzol und 10 g $NaNH_2$ in 80 ml Benzol werden nach Vorschrift 8. umgesetzt und aufgearbeitet. Man kristallisiert aus Ligroin um. Schmelzpunkt: 112 - 114°.

Ausbeute: 22,3 g (60% d.Th.)

$C_{23}H_{25}Cl\ O_2$ (368,9) Ber.: C 74,88 H 6,83
Gef.: C 75,22 H 6,86

11.) 2-[(1-(4-methylphenyl)-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon (10d)

24,8 g (100 mMol) 2-(4-Methoxybenzyliden)-1-tetralon, 10 g (100 mMol) Pinakolon, 100 ml Benzol und 10 g $NaNH_2$ in 80 ml Benzol werden nach Vorschrift 8. umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Petroläther (60-70°) umkristallisiert. Schmelzpunkt: 79 - 81°.

Ausbeute: 12,1 g (35% d.Th.)

$C_{24}H_{28}O_2$ (348,4) Ber.: C 82,72 H 8,10
Gef.: C 83,05 H 7,79

12.) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (11a)
(Allgemeine Vorschrift)

3,34 g (10 mMol) 2-[(1-Phenyl-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon und 3,3 g (10 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat werden in 25 ml Eisessig 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen kann das Pyrylium-Salz kristallin ausgefällt werden, indem man langsam wenig Äther zugibt und gleichzeitig mit einem Spatel an der Glaswand reibt. Man kristallisiert aus Äthanol um. Schmelzpunkt: 188 - 190°

Ausbeute: 2,8 g (70% d.Th.)

NMR-Spektrum: Abb.5

$(C_{23}H_{23}O_2)BF_4$ (402,2) Ber.: C 68,67 H 5,76
Gef.: C 68,38 H 5,65

13.) 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (11b)

9,1 g (25 mMol) 2-[(1-(4-Methoxyphenyl)-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon und 8,5 g (25 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat werden in 62 ml Eisessig nach Vorschrift 12. umgesetzt und aufgearbeitet. Aus wenig Methanol umkristallisiert.
Schmelzpunkt: 161 - 162,5°.

Ausbeute: 10,2 g (95% d.Th.)

NMR-Spektrum: Abb.6

$(C_{24}H_{25}O_2)BF_4$ (432,3) Ber.: C 66,68 H 5,83
Gef.: C 66,47 H 5,73

14.) 2-tert.-Butyl-4-(4-chlorphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (11c)

9,25 g (25 mMol) 2-[(1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl)-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon und 8,5 g (25 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat werden in 62 ml Eisessig nach Vorschrift 12. umgesetzt. Aus Petroläther (60-70°) umkristallisiert.
Schmelzpunkt: 110 - 114°.

Ausbeute: 10,4 g (95% d.Th.)

$(C_{23}H_{22}Cl\,O)BF_4$ (436,7) Ber.: C 63,26 H 5,08
Gef.: C 62,91 H 5,09

15.) 2-tert.-Butyl-4-(4-methylphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat (11d)

7 g (20 mMol) 2-[(1-(4-Methylphenyl)-4,4-dimethyl-pentanon(3)-yl-1]-1-tetralon und 6,6 g (20 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat werden in 50 ml Eisessig nach Vorschrift 12. umgesetzt. Aus Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt: 166 - 168°.

Ausbeute: 8 g (96% d.Th.)

$(C_{24}H_{25}O)BF_4$ (416,3) Ber.: C 69,25 H 6,05
Gef.: C 69,03 H 6,02

16.) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (12a)

0,7 g (1,7 mMol) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat und 4 g Ammoniumacetat werden in 15 ml Eisessig nach Vorschrift 4. umgesetzt und aufgearbeitet. Man kristallisiert aus Isopropanol aus. Schmelzpunkt: 91 - 92°.

Ausbeute: 0,45 g (83% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.7
Ultra-Rot-Spektrum: Abb.12
NMR-Spektrum: Abb.9

$C_{23}H_{23}N$ (313,4) Ber.: C 88,13 H 7,40 N 4,47
Gef.: C 88,18 H 7,44 N 4,50

17.) 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin (12b)

2,5 g (5,8 mMol) 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat und 8 g Ammoniumacetat werden in 50 ml Eisessig nach Vorschrift 4. umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Äthanol umkristallisiert. Schmelzpunkt: 122 - 123°.

Ausbeute: 1,9 g (96% d.Th.)

$C_{24}H_{25}N\,O$ (343,4) Ber.: C 83,92 H 7,34 N 4,08
Gef.: C 83,64 H 7,24 N 3,85

18.) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-7,8-benzochinolin (13a)

0,4 g (1,3 mMol) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-7,8-benzochinolin werden mit 0,1 g Palladium-Sxhwarz nach Vorschrift 7. dehydriert. Der Rückstand wird an einer Silicagelsäule chromatographiert; als Fließmittel wird eine Mischung von n-Hexan/Benzol (3:1) verwendet. Man fängt die erste Fraktion auf. Aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt: 92 - 94°.

Ausbeute: 0,25 g (63% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.8
NMR-Spektrum: Abb.10

$C_{23}H_{21}N$ (311,4) Ber.: C 88,70 H 6,80
Gef.: C 88,80 H 6,80

19.) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14a)
(Allgemeine Vorschrift)

2 g (5 mMol) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat werden mit 0,8 g (6,5 mMol) Trimethylol-phosphin und 10 ml Pyridin versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird unter Rühren eine Mischung aus Methanol/Wasser tropfenweise zugegeben, wobei nach einigen Minuten das Phosphorin in kristalliner Form ausfällt. Aus Äthanol umkristallisiert. Schmelzpunkt: 99 - 101°.

Ausbeute: 1,2 g (73% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.13
Ultra-Rot-Spektrum: Abb.11
NMR-Spektrum: Abb.17
Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 330

$C_{23}H_{23}P$ (330,4) Ber.: C 83,61 H 7,01 P 9,37
Gef.: C 83,80 H 7,14 P 8,93

20.) 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14b)

2,15 g (5 mMol) 2-tert.-Butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat, 0,8 g (6,5 mMol) Trimethylol-phosphin in 10 ml Pyridin werden nach Vorschrift 18. umgesetzt. Aus viel Äthanol umkristallisiert. Schmelzpunkt: 160 - 163°.

Ausbeute: 1,26 g (70% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.14
NMR-Spektrum: Abb.18
ESR-Spektrum: Abb.21

$C_{24}H_{25}O\,P$ (360,4) Ber.: C 79,97 H 6,99 P 8,59
Gef.: C 79,38 H 7,02 P 8,64

21.) 2-tert.-Butyl-4-(4-chlorphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14c)

2,18 g (5 mMol) 2-tert.-Butyl-4-(4-chlorphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat, 0,8 g (6,5 mMol) Trimethylol-phosphin und 10 ml Pyridin werden nach Vorschrift 18. umgesetzt. Aus Äthanol umkristallisiert.
Schmelzpunkt: 150 - 152°.

Ausbeute: 1,2 g (66% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.15
NMR-Spektrum: Abb.19

$C_{23}H_{22}Cl\,P$ (364,8) Ber.: C 75,71 H 6,08
Gef.: C 75,01 H 6,10
Gef.: C 75,80 H 6,38

22.) 2-tert.-Butyl-4-(4-methylphenyl)-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (14d)

2,1 g (5 mMol) 2-tert.-Butyl-4-(4-methylphenyl)-5,6-dihydro-

naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat, 0,8 g (6,5 mMol) Trimethylol-phosphin und 10 ml Pyridin werden nach Vorschrift 18. umgesetzt. Aus Methanol umkristallisiert.
Schmelzpunkt: 115 - 117°.

Ausbeute: 1,4 g (81% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.16
NMR-Spektrum: Abb.20

$C_{24}H_{25}P$ (344,4) Ber.: C 83,69 H 7,32
Gef.: C 83,85 H 7,22

23.) 1,1-Diäthoxy-2-tert.-butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin (17)

0,99 g (3 mMol) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin und 0,95 g (3 mMol) Quecksilberacetat werden mit 5 ml absolutem Äthanol (im Überschuß) bei Zimmertemperatur über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Benzol versetzt und vom Rückstand abdekantiert. Der Rückstand wird noch einige Male mit Benzol ausgewaschen. Man destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Äthanol um.
Schmelzpunkt: 137 - 140°.

Ausbeute: 0,9 g (71% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.24 λ_1 = 273 nm, $\log \varepsilon$ = 4,00;
λ_2 = 402 nm, $\log \varepsilon$ = 4,33
Ultra-Rot-Spektrum: Abb.22 P-O-Äthyl: 1030 - 1060 cm^{-1} und 1165 cm^{-1}

NMR-Spektrum: Abb.23

$C_{27}H_{33}O_2P$ (420,5) Ber.: C 77,11 H 7,91
Gef.: C 76,94 H 7,75

24.) 1-Oxo-1-hydroxy-2-tert.-butyl-4-phenyl-2,5,6-trihydro-naphtho-[1,2-b]-1-phospha-cyclohexadien(3,5) (18)

Zu einer Suspension von 0,75 g (2,27 mMol) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin in 10 ml Aceton werden 2 ml Wasserstoffperoxid tropfenweise zugegeben. Während der Zugabe wird das Reaktionsgemisch heiß und nach wenigen Minuten fällt eine weiße Substanz aus. Man kristallisiert aus Äthanol um. Schmelzpunkt: 239 - 242°.

Ausbeute: 0,6 g (73% d.Th.)

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.25

$C_{23}H_{25}O_2P$ (368,4) Ber.: C 75,60 H 6,90
Gef.: C 75,37 H 6,95

25.) 1-Methyl-2-tert.-butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyridinium-tetrafluoroborat (20)

0,8 g (2 mMol) 2-tert.-Butyl-4-phenyl-5,6-dihydro-naphtho-[1,2-b]-pyrylium-tetrafluoroborat werden in 15 ml heißem Äthanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man tropfenweise 0,6 ml Methylamin zu. Nach dem Erkalten fällt das Pyridinium-Salz aus. Man kristallisiert aus Methanol/Wasser um.
Schmelzpunkt: 212 - 217°.

Ausbeute: 0,7 g (85% d.Th.)

NMR-Spektrum: Abb.26

Phenylprotonen: 7,5-7,8ppm (Multiplett) Intensität 10
$-CH_3$-Protonen: 4,5 ppm (Singulett) Intensität 3
$-CH_2-CH_2$-Protonen: 2,85 ppm (Singulett) Intensität 4
tert.-Butyl-Protonen: 1,7 ppm (Singulett) Intensität 9

$(C_{24}H_{26}N)BF_4$ (415,3) Ber.: C 69,41 H 6,31
Gef.: C 69,42 H 6,86

26.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat (21a)
(Allgemeine Vorschrift)

4,7 g (20 mMol) 2-Benzyliden-1-tetralon und 2,9 g (20 mMol) 1-Tetralon werden mit 6,6 g (20 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat in 50 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen kann das Xanthylium-Salz kristallin ausgefällt werden, indem man langsam wenig Äther zugibt und gleichzeitig mit dem Spatel an der Glaswand reibt. Aus Eisessig umkristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 263° unter Zersetzung.

Ausbeute: 4,1 g (46% d.Th.)

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.29

$(C_{27}H_{21}O)BF_4$ (448,3) Ber.: C 72,34 H 4,72
Gef.: C 71,85 H 4,74

27.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-methoxyphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat (21b)

5,3 g (20 mMol) 2-(4-Methoxybenzyliden)-1-tetralon und 2,9 g (10 mMol) 1-Tetralon werden mit 6,6 g (20 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat in 50 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Aufarbeitung nach Vorschrift 26. Aus viel Eisessig umkristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 261° unter Zersetzung.

Ausbeute: 5,4 g (56% d.Th.)

$(C_{28}H_{23}O_2)BF_4$ (478,3) Ber.: C 70,31 H 4,85
Gef.: C 70,39 H 4,83

28.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat (21c)

5,37 g (20 mMol) 2-(4-Chlorbenzyliden)-1-tetralon und 2,9 g (20mMol)

1-Tetralon werden mit 6,6 g (20 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat in 50 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Aufarbeitung nach Vorschrift 26. Aus Eisessig umkristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 245° unter Zersetzung.

Ausbeute: 4,4 g (46% d.Th.)

$(C_{27}H_{20}Cl\ O)BF_4$ (482,7) Ber.: C 67,18 H 4,18
Gef.: C 66,94 H 4,17

29.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-methylphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat (21d)

4,96 g (20 mMol) 2-(4-Methylbenzyliden)-1-tetralon und 2,9 g 1-Tetralon werden mit 6,6 g (20 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat in 50 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Aufarbeitung nach Vorschrift 26. Aus Eisessig umkristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 252° unter Zersetzung.

Ausbeute: 3,7 g (40% d.Th.)

$(C_{28}H_{23}O)BF_4$ (462,3) Ber.: C 72,79 H 5,01
Gef.: C 72,39 H 4,96

30.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-acridin (22)

2,3 g (10 mMol) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat und 8 g Ammoniumacetat werden in 40 ml Eisessig 1/2 Stunde am Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird auf Eiswasser gegeben, das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit viel Wasser neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird an einer Silicagelsäule chromatographiert; Als Fließmittel wird eine Mischung von n-Hexan/Benzol (3:1) verwendet. Die erste Fraktion wird verworfen, die zweite aufgefangen. Man destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Aceton um. Schmelzpunkt: 184 - 187°.

Ausbeute: 0,68 g (34% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.32 λ_1= 250 nm, log ε = 4,55;
λ_2= 284 nm, log ε = 4,17;
λ_3= 336 nm, log ε = 4,25

NMR-Spektrum: Abb.30

$C_{27}H_{21}N$ (359,4) Ber.: C 90,21 H 5,89 N 3,90
Gef.: C 90,09 H 5,84 N 3,85

31.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-acridin (23)

180 mg (0,5 mMol) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-acridin werden mit 60 mg Palladium-Schwarz nach Vorschrift 7. dehydriert und aufgearbeitet. Aus Aceton umkristallisiert. Schmelzpunkt: 222 - 224°.

Ausbeute: 120 mg (68% d.Th.)
Elektronen-Spektrum: Abb.33 λ_1= 290 nm, log ε = 4,81;
λ_2= 306 nm, log ε = 4,75;
λ_3= 323 nm, log ε = 3,96;
λ_4= 343 nm, log ε = 4,00;
λ_5= 358 nm, log ε = 4,00;
λ_6= 376 nm, log ε = 3,90;
λ_7= 397 nm, log ε = 4,00

NMR-Spektrum:Abb.31

$C_{27}H_{17}N$ (355,4) Ber.: C 91,24 H 4,82 N 3,94
Gef.: C 91,00 H 4,97 N 3,84

32.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-10-phosphaanthracen (24a)
(Allgemeine Vorschrift)

1,8 g (4 mMol) 1,2,7,8-Dibenzo-9-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat werden mit 0,65 g (5,2 mMol) Trimethylol-phosphin und 10 ml Pyridin versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird unter Rühren

eine Mischung aus Methanol/Wasser tropfenweise zugegeben, wobei nach einigen Minuten das Phosphorin in kristalliner Form ausfällt. Man kristallisiert aus Aceton um. Schmelzpunkt: 193 - 197°.

Ausbeute: 0,8 g (53% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.35

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.34
ESR-Spektrum: Abb.39
Molekulargewicht: Massenspektroskopisch 376

$C_{27}H_{21}P$ (376,4) Ber.: C 86,15 H 5,62
Gef.: C 85,64 H 5,84

33.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-methoxyphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-10-phosphaanthracen (24b)

1 g (2,4 mMol) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-methoxyphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat und 0,38 g (3,1 mMol) Trimethylol-phosphin werden in 5 ml Pyridin 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Aufarbeitung nach Vorschrift 32. Man kristallisiert aus Aceton um. Schmelzpunkt: 204 - 209°.

Ausbeute: 0,7 g (82% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.36

$C_{28}H_{23}O P$ (406,4) Ber.: C 82,74 H 5,70
Gef.: C 82,40 H 5,62

34.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-10-phosphaanthracen (24c)

1,15 g (2,1 mMol) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-chlorphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat und 0,33 g (2,7 mMol) Trimethylol-phosphin werden in 5 ml Pyridin 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Aufarbeitung nach Vorschrift 32. Man kristalli-

siert aus Aceton um. Schmelzpunkt: 194 - 199°.

Ausbeute: 0,6 g (65% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.37
ESR-Spektrum: Abb.40

$C_{27}H_{20}ClP$ (410,9) Ber.: C 78,92 H 4,91
Gef.: C 78,23 H 5,01

35.) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-methylphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-10-phosphaanthracen (24d)

1,15 g (2,5 mMol) 1,2,7,8-Dibenzo-9-(4-methylphenyl)-3,4,5,6-tetrahydro-xanthylium-tetrafluoroborat und 0,38 g (3,1 mMol) Trimethylol-phosphin werden in 5 ml Pyridin 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Aufarbeitung nach Vorschrift 32. Aus Äthanol umkristallisiert. Schmelzpunkt: 178 - 181,5°.

Ausbeute: 0,8 g (83% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.38

$C_{28}H_{23}P$ (390,4) Ber.: C 86,13 H 5,94
Gef.: C 85,94 H 6,02

36.) 6,7-Benzo-10-phenyl-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chromylium-tetrafluoroborat (26a)

4,68 g (20 mMol) 2-Benzyliden-1-tetralon und 2,64 g (20 mMol) 1-Indanon werden mit 6,6 g (20 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat in 50 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten fällt das Pyrylium-Salz kristallin aus. Aus Eisessig umkristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 238° unter Zersetzung.

Ausbeute: 3 g (35% d.Th.)

Ultra-Rot-Spektrum: Abb.41 -c=c-Schwingung: 1620 cm^{-1} (Pyryliumring)

$(C_{26}H_{19}O)BF_4$ (434,2) Ber.: C 71,91 H 4,41
Gef.: C 71,63 H 4,73

37.) 6,7-Benzo-10-(4-methoxyphenyl)-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chromylium-tetrafluoroborat (26b)

2,64 g (10 mMol) 2-(4-Methoxybenzyliden)-1-tetralon und 1,32 g (10 mMol) 1-Indanon werden mit 3,3 g (10 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat in 25 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Während der Reaktion scheidet sich das Pyrylium-Salz kristallin ab. Aus Eisessig umkristallisiert. Die Kristalle schmelzen bei 235° unter Zersetzung.

Ausbeute: 2,2 g (47% d.Th.)

$(C_{27}H_{21}O_2)BF_4$ (464,3) Ber.: C 69,85 H 4,56
Gef.: C 69,84 H 4,42

38.) 6,7-Benzo-10-(4-chlorphenyl)-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chromylium-tetrafluoroborat (26c)

2,68 g (10 mMol) 2-(4-Chlorbenzyliden)-1-tetralon und 1,32 g (10 mMol) 1-Indanon werden mit 3,3 g (10 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat in 25 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten fällt das Pyrylium-Salz kristallin aus. Man kristallisiert aus Eisessig um. Die Kristalle schmelzen bei 242° unter Zersetzung.

Ausbeute: 1,7 g (36% d.Th.)

$(C_{26}H_{18}Cl\ O)BF_4$ (468,7) Ber.: C 66,61 H 3,87
Gef.: C 66,22 H 3,99

39.) 6,7-Benzo-10-(4-methylphenyl)-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chromylium-tetrafluoroborat (26d)

2,48 g (10 mMol) 2-(4-Methylbenzyliden)-1-tetralon und 1,32 g (10 mMol) 1-Indanon werden mit 3,3 g (10 mMol) Triphenyl-carbonium-tetrafluoroborat in 25 ml Eisessig 2 Stunden am Rückfluß

gekocht. Während der Reaktion scheidet sich das Pyrylium-Salz ab. Man kristallisiert aus Eisessig um. Die Kristalle schmelzen bei 231° unter Zersetzung.

Ausbeute: 2 g (45% d.Th.)

$(C_{27}H_{21}O)BF_4$ (448,3) Ber.: C 72,34 H 4,72
Gef.: C 72,14 H 4,93

40.) 6,7-Benzo-10-phenyl-8,9,11-trihydro-indeno-[1,2-b]-chinolin (27)

0,5 g (1,15 mMol) 6,7-Benzo-10-phenyl-8,9,11-trihydro-indeno-1,2-b -chromylium-tetrafluoroborat und 5 g Ammoniumacetat werden in 13 ml Eisessig 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wird auf Eiswasser gegeben; das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit viel Wasser neutral gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man kristallisiert aus Aceton/Wasser um. Schmelzpunkt: 180 - 182°.

Ausbeute: 0,35 g (88% d.Th.)

Elektronen-Spektrum: Abb.42 λ_1 = 248 nm, log ε = 4,60;
λ_2 = 279 nm, log ε = 4,11;
λ_3 = 340 nm, log ε = 4,30;

$C_{26}H_{19}N$ (345,4) Ber.: C 90,40 H 5,54 N 4,06
Gef.: C 90,36 H 5,30 N 3,89

41.) ESR-Messungen der Kation-Radikale von Derivaten des 5,6-Dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorins

In einem ESR-Röhrchen werden $1 \cdot 10^{-5}$ Mol des 5,6-Dihydro-naphtho-[1,2-b]-phosphorin, $8 \cdot 10^{-6}$ Mol 2,4,6-Triphenyl-phenol und 100 mg Bleidioxyd in 1 ml Benzol gegeben. Nach sechsmaliger Entgasung wird das Röhrchen abgeschmolzen und zur ESR-Messung verwandt.

42.) ESR-Messungen der Kation-Radikale von Derivaten des 3,4,5,6-Tetrahydro-10-phosphaanthracens

In einem ESR-Röhrchen werden $1 \cdot 10^{-5}$ Mol des 3,4,5,6-Tetrahydro-10-phosphaanthracens und $1 \cdot 10^{-5}$ Mol Bleitetrabenzoat in 0,5 ml Benzol gegeben. Nach sechsmaliger Entgasung wird das Röhrchen abgeschmolzen und zur ESR-Messung verwandt.

Literaturverzeichnis

1) G.Fischer u. W.Schroth, Z.Chem. 3, 266 (1963)
2) G.Zhungietu u. E.Perepelitsa, Zh.Obsch.Khim 36 (10) 1858 (1966)
3) G.N.Dorofeenko, Ju.A.Shdanow, G.I.Shungijetu u. S.W.Kriwun Tetrahedron 22, 1821 (1966)
4) G.Märkl, F.Lieb und A.Merz, Angew.Chem. 79, 947 (1967)
5) N.Greif, Dissertation Marburg 1967
6) W.S.Parson und R.G.Shuttleworth, J.chem.Soc.,(London), 637 (1940)
7) W.I.Awad, A.H.Moustafa und A.R.A.Raouf, J.chem.V.A.R. 2, 137 (1965)
8) E.Vander Donckt, R.H.Martin und F.Geerts-Evrard, Tetrahedron 20, 1495 (1964)
9) H.Perst, Dissertation Marburg 1965
10) K.Dimroth und W.Mach, Angew.Chem. 80, 489 (1968)
11) G.Märkl, Angew.Chem. 78, 907 (1966)
12) K.Dimroth, N.Greif, H.Perst und F.W.Steuber, Angew.Chem. 79, 58 (1967), Angew.Chem.internat.Edit. 6, 85 (1967)
13) W.Städe, Dissertation Marburg 1968
14) K.Dimroth, K.Vogel, W.Mach und U.Schoeler, Angew.Chem. 80, 359 (1968)
15) C.Toma und A.T.Balaban, Tetrahedron Suppl. 7, 27 (1966)
16) K.Dimroth und P.Hoffmann, Chem.Ber. 99, 1325 (1966)
17) J.C.J.Bart und J.J.Daly, Angew.Chem. 80, 843 (1968)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. Dimroth,

sage ich aufrichtigen Dank für seine freundliche Anteilnahme bei der Anfertigung dieser Arbeit und für seine mir stets erwiesene großzügige Förderung und Unterstützung.

Lebenslauf

Am 21. April 1940 wurde ich als Sohn des Mechanikers Antonios Chatzidakis und seiner Ehefrau Dorothea, geb. Adamidou in Serres/Griechenland geboren. Vom Herbst 1946 an besuchte ich 6 Jahre die Volksschule zu Serres und bestand dort 1952 die Abschlußprüfung. Nach bestandener Aufnahmeprüfung besuchte ich von 1954 bis 1959 das I. Knabengymnasium in Serres. Dort bestand ich im Juni 1959 das Abitur.

1960 kam ich zum Studium nach Deutschland.
Zuerst legte ich im Juli 1961 eine Prüfung für die deutsche Sprache bei der Philipps-Universität Marburg ab. Seit dem Wintersemester 1961/62 bin ich an der Naturwissenschaftlichen Fakultät immatrikuliert und im Mai 1962 begann ich mit dem Studium der Chemie.
Im Oktober 1964 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Juli 1966 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Anschließend begann ich im Institut für Organische Chemie der Universität Marburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Dimroth meine Diplomarbeit mit dem Thema: "Darstellung einiger aryl-substituierter Phenanthren-Derivate". Am 13. Juli 1967 wurde mir der akademische Grad Diplom-Chemiker verliehen. Ab Mai 1968 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Organische Chemie der Universität Marburg tätig.
Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1967 bis September 1968 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Dimroth angefertigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Balli, Dimroth, Mahr, Musso, Müller, Kamke, Kirmse, Kuhn, Nöth, Pfeil, Ringsdorf, Schmid, Schmidbaur, Schmidt, Walcher.